

# Request Form for Translation

Translation Branch  
The world of foreign prior art to you.

U. S. Serial No. : 09/492173

PTO 2002-3591

S.T.I.C. Translations Branch

Requester's Name: Marc Patterson

Equivalent  
Searching

Phone No. : (703) 305-3537

Fax No. : \_\_\_\_\_

Office Location: Crystal Plaza 3, Rm 11 B31

Art Unit/Org. : 1772

Group Director: Harold Pyon

Is this for Board of Patent Appeals? no

Foreign Patents

Date of Request: 6/3/02 7/1/02

Date Needed By: 6/11/02 7/15/02

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881  
Fax: 308-0989  
Location: Crystal Plaza 3/4  
Room 2C01

## SPE Signature Required for RUSH:

### Document Identification (Select One):

\*\*(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)\*\*

1. ☒ Patent Document No. 05-254015  
Language Japanese  
Country Code JP  
Publication Date 10/5/93

No. of Pages \_\_\_\_\_ (filled by STIC)

2. ☐ Article Author \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_

3. ☐ Other Type of Document \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_

### Document Delivery (Select Preference):

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: 7-15-02 (STIC Only)

☐ Call for Pick-up Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

☒ (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

☒ (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

☒ (Yes/No)

Check here if Machine

Translation is not acceptable:

(It is the default for Japanese Patents, '93 and onwards with avg 5 day turnaround after receipt) (Yes/No)

## STIC USE ONLY

### Copy/Search

Processor: 7L

Date assigned: 7-2

Date filled: 7-2

Equivalent found: \_\_\_\_\_ (Yes/No) ☒

Doc. No.: \_\_\_\_\_

Country: \_\_\_\_\_

Remarks: \_\_\_\_\_

### Translation

Date logged in: 7-2-02

PTO estimated words: \_\_\_\_\_

Number of pages: 33

In-House Translation Available: \_\_\_\_\_

In-House: \_\_\_\_\_ Contractor: \_\_\_\_\_

Translator: \_\_\_\_\_ Name: AW

Assigned: \_\_\_\_\_ Priority: 7-9-02

Returned: \_\_\_\_\_ Sent: 7-15-02

Returned: 7-15-02

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )	(19)[ISSUINGCOUNTRY] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )	Laid-open (Kokai) patent application number (A)
(11) 【公開番号】 特開平 5 - 2 5 4 0 1 5	(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER] Unexamined Japanese Patent 5-254015
(43) 【公開日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 1 0 月 5 日	(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION] October 5th, Heisei 5 (1993)
(54) 【発明の名称】 ポリエステル系シュリンクフイ ルム	(54)[TITLE] Polyester system shrinking film
(51) 【国際特許分類第 5 版】 B29C 61/06                      7258-4F B65D 65/40                      C 9028-3E // B29K 67:00 105:02 B29L                              7:00 0000-4F	(51)[IPC] B29C61/06                      7258-4F B65D65/40                      C9028-3E //B29K67:00105:02 B29L 7:00                      0000-4F
【審査請求】 未請求	[EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED
【請求項の数】 2	[NUMBEROFCLAIMS] Two
【全頁数】 8	[NUMBEROFPAGES] Eight
(21) 【出願番号】 特願平 4 - 8 7 4 6 7	(21)[APPLICATIONNUMBER] Japanese-Patent-Application-No. 4-87467
(22) 【出願日】 平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 3 月 1 2 日	(22)[DATEOFFILING] March 12th, Heisei 4 (1992)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

000106726

[IDCODE]

000106726

【氏名又は名称】

シーアイ化成株式会社

C.I.KASEI-CO.,LTD.

【住所又は居所】

東京都中央区京橋1丁目18番  
1号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 吉岡 至明

Shimei Yoshioka

【住所又は居所】

アメリカ合衆国 ノース カロ  
ライナ 27410 グリーン  
ズボロ コーチ ヒル ロード  
500

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 布施 博

Hiroshi Fuse

【住所又は居所】

アメリカ合衆国 ノース カロ  
ライナ 27405 グリーン  
ズボロ コッツウォルド テラ  
ス 3405

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 小山 清雄

Kiyoo Koyama

【住所又は居所】

アメリカ合衆国 ノース カロ  
ライナ 27408 グリーン  
ズボロ ナッチェズ トレイス

[ADDRESS]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



1 7 1 5

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 佐谷 昭一

Shoichi Satani

【住所又は居所】

[ADDRESS]

東京都中央区京橋一丁目 1 8 番  
1 号 シーアイ化成株式会社内

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 矢部 健次

Kenji Yabe

【住所又は居所】

[ADDRESS]

東京都中央区京橋一丁目 1 8 番  
1 号 シーアイ化成株式会社内

(74) 【代理人】

(74)[PATENTAGENT]

【弁理士】

[PATENTATTORNEY]

【氏名又は名称】

阿形 明 (外 1 名)

Akira Agata (et al.)

(57) 【要約】

(57)[SUMMARY]

【構成】

[SUMMARY OF THE INVENTION]

(A) テレフタル酸単位とエチレングリコール 80～60 モル%及びシクロヘキサンジメタノール 20～40 モル%から成る混合ジオール単位とで構成されたポリエステル 75～55 重量%と、(B) テレフタル酸 90～75 モル%及びアジピン酸 10～25 モル%から成る混合ジカルボン酸単位とエチレングリコール単位とで構成されたポリ

(A) 75-55 weight% of polyester comprised per mixed diol which consists of a terephthalic-acid unit, 80-60 mol% of ethylene glycols, and 20-40 mol% of cyclohexane dimethanols, (B) 25-45 weight% of polyester comprised per the mixed dicarboxylic-acid unit which consists of 90-75 mol% of terephthalic acids, and 10-25 mol% of adipic acid, and ethylene glycol It consists of the above.

And the polyester composition whose adipic-acid unit in all carboxylic-acid unit component is 4-10 mol%, Or to these 100 weight-parts, (C)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

エステル25～45重量%から成り、かつ全カルボン酸成分単位中のアジピン酸単位が4～10モル%のポリエステル組成物、又はこの100重量部に、

(C) テレフタル酸単位とエチレングリコール77～70モル%及びジエチレングリコール23～30モル%から成る混合ジオール成分単位とで構成されたポリエステル2～10重量部を配合したポリエステル組成物から成形されたフィルムを、少なくとも一方向に1.5～8倍延伸させて成る、特定の熱収縮特性を有するポリエステル系シュリンクフィルム。

**【効果】**

装着時の収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどがなく、仕上がり外観が良好である上、低温収縮性に優れる。

**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

(A) テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分単位と、エチレングリコール80～60モル%及びシクロヘキサンジメタノール20～40モル%から成る混合ジオール成分単位とで構成されたポリエステル75～55重量%と、(B) テレフタル酸90～75モル%及びアジピン酸10～25モル%から成る混合ジカルボン酸成分単位とエチレングリコールを主体とするジオール成分単位とで構成されたポリエステル25～45重量%

The film formed from the polyester composition which compounded 2-10 weight-parts of polyester which consisted of the mixed diol unit component which consists of a terephthalic-acid unit, 77-70 mol% of ethylene glycols, and 23-30 mol% of diethylene glycol, It is made to draw 1.5-8 times at least one way, and it consists. The polyester system shrinking film which has specific heat-shrink characteristics.

**[EFFECTS]**

There is no distortion of pattern, wrinkle, etc. by the non-uniformity of the shrinkage at the time of a mounting, and the finishing appearance is favorable and is excellent in low-temperature contractility.

**[CLAIMS]****[CLAIM 1]**

(A) 75-55 weight% of polyester which consisted of the dicarboxylic-acid unit component which make a terephthalic acid a main body, and the mixed diol unit component which consists of 80-60 mol% of ethylene glycols, and 20-40 mol% of cyclohexane dimethanols, (B) 25-45 weight% of polyester which consisted of the mixed dicarboxylic-acid unit component which consists of 90-75 mol% of terephthalic acids, and 10-25 mol% of adipic acid, and the diol unit component which make an ethylene glycol a main body, it consists from these, And the film formed from the polyester composition whose adipic-acid unit component in total dicarboxylic-acid unit component is 4-10 mol% It is made to draw, 1.5-8 times at least one way, and it

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

とから成り、かつ全ジカルボン酸成分単位中のアジピン酸成分単位が4～10モル%であるポリエステル組成物から成形されたフィルムを、少なくとも一方向に1.5～8倍延伸させて成る、一方向の熱収縮率が70℃において30%以上、100℃において60%以上であり、それと直角方向の熱収縮率が100℃において10%以下であることを特徴とするポリエステル系シュリンクフィルム。

**【請求項2】**

(A) テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分単位と、エチレングリコール80～60モル%及びシクロヘキサンジメタノール20～40モル%から成る混合ジオール成分単位とで構成されたポリエステル75～55重量%と、(B) テレフタル酸90～75モル%及びアジピン酸10～25モル%から成る混合ジカルボン酸成分単位と、エチレングリコールを主体とするジオール成分単位とで構成されたポリエステル25～45重量%とから成り、かつ全ジカルボン酸成分単位中のアジピン酸成分単位が4～10モル%であるポリエステル混合物100重量部に対して、(C) テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分単位と、エチレングリコール77～70モル%及びジエチレングリコール23～30モル%とから成る混合ジオール成分単位とで構成されたポリエステル2～10重量部を配合したポリエステル組成物から成形された

consists. The one way thermal contraction rate is 30 % or more at 70 degrees-Celsius. It is 60 % or more in 100 degrees-Celsius.

The thermal contraction rate with the right-angled direction is a 10% or less in 100 degrees-Celsius.

A polyester system shrinking film characterized by the above-mentioned.

**[CLAIM 2]**

(A) 75-55 weight% of polyester which consisted of the dicarboxylic-acid unit component which make a terephthalic acid a main body, and the mixed diol unit component which consists of 80-60 mol% of ethylene glycols, and 20-40 mol% of cyclohexane dimethanols, (B) The mixed dicarboxylic-acid unit component which consists of 90-75 mol% of terephthalic acids, and 10-25 mol% of adipic acid, 25-45 weight% of polyester which consisted of the diol unit component which make an ethylene glycol a main body, it consists of these, and the adipic-acid unit component in total dicarboxylic-acid unit component is 4-10 mol%. With respect to 100 weight-parts of polyester mixtures, (C) The film formed from the polyester composition which compounded 2-10 weight-parts of polyester which consisted of the dicarboxylic-acid unit component which make a terephthalic acid a main body, and the mixed diol unit component which consists of 77-70 mol% of ethylene glycols, and 23-30 mol% of diethylene glycol It is made to draw 1.5-8 times at least one way, and it consists. The one way thermal contraction rate is 30 % or more at 70 degrees-Celsius. It is 60 % or more in 100 degrees-Celsius.

The thermal contraction rate with the right-angled direction is a 10% or less in 100 degrees-Celsius.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

フィルムを、少なくとも一方向に1.5～8倍延伸させて成る、一方向の熱収縮率が70℃において30%以上100℃において60%以上であり、それと直角方向の熱収縮率が100℃において10%以下であることを特徴とするポリエステル系シュリンクフィルム。

A polyester system shrinking film characterized by the above-mentioned.

**【発明の詳細な説明】****[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]****【0001】****[0001]****【産業上の利用分野】**

本発明は新規なポリエステル系シュリンクフィルム、さらに詳しくは、装着時の収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどがなく、仕上がり外観が良好である上、低温収縮性に優れるため、PETボトルなどのプラスチックボトルにおいて、特に内容物を充てんする前にフィルムを装着するプリラベルにおいて、ボトルが熱やフィルムの収縮力で変形することのない、プラスチックボトルやガラスびんなどのラベルやキャップシール、その他包装材料として好適なポリエステル系シュリンクフィルムに関するものである。

**[INDUSTRIAL APPLICATION]**

This invention relates to a novel polyester system shrinking film.

Specifically, Since there are no distortion of pattern, wrinkle, etc. of the shrinkage at the time of a mounting depend non-uniformly, and the finishing appearance is favorable and is excellent in low-temperature contractility, In pre-label which in particular mounts with a film in plastic bottles, such as PET bottle, before filling up with the contents

It is related with a label and cap seals, such as the plastic bottle which a bottle does not deform with the shrinkage force of a heat or a film, and a glass bottle, in addition a polyester system shrinking film suitable, as a packaging material.

**【0002】****[0002]****【従来技術】**

近年、ポリエステル系シュリンクフィルムは透明性に優れる上、輸送中や保管中における収縮、すなわち自然収縮による寸

**[PRIOR ART]**

In recent years, polyester system shrinking film, when excellent in transparency, since the dimension lack, the flat-surface property reduction, etc. by the shrinkage during

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



法不足や平面性低下などを生じないことから、プラスチックボトルやガラスびんなどに被装し、加熱収縮させて装着するためのラベルやキャップシール、その他の包装材料として注目されつつある。

**【0003】**

そして、必要な熱収縮率を発現させるために、ポリエチレンテレフタレートに共重合成分を加えたり（特開昭63-156833号公報）、ポリエチレンテレフタレートにそれらの共重合体をブレンドする（特公昭64-10332号公報）ことなどが、また低温収縮性を付与するためにポリエステル系共重合体にポリブチレンテレフタレートをブレンドする（特開昭59-97175号公報）ことなどが試みられている。

**【0004】**

しかしながら、従来のポリエステル系共重合体やそれとポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートとのブレンド品から成るポリエステル系シュリンクフィルムは、これまでシュリンクフィルムとして慣用されているポリ塩化ビニル系やポリスチレン系のものに比べると、熱収縮率の温度依存性が大きく、そのガラス転移温度付近で急激な熱収縮率の増加が起こるため、装着時に収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどが発生し、仕上がり外観がそこなわれるのを免れない上、低温収縮性を保有するものでもその

transportation and storage, that is, natural shrinkage, are not produced, it covers to a plastic bottle, a glass bottle, etc.

It is observed as the label and the cap seal for mounting by carrying out a heating shrinkage, and its another packaging material.

**[0003]**

And, in order to make the necessary thermal contraction rate express, A co-polymerization component is added to a polyethylene terephthalate (Unexamined-Japanese-Patent 63-156833 gazette). Their copolymers are blended to a polyethylene terephthalate (Japanese Patent Publication No. 64-10332 gazette). Moreover in order to provide low-temperature contractility, what (Unexamined-Japanese-Patent 59-97175 gazette) a polybutylene terephthalate is blended to a polyester system copolymer is tried.

**[0004]**

However, the polyester system shrinking film which consists of the blend goods with the conventional polyester system copolymer, it and a polyethylene terephthalate, or a polybutylene terephthalate, Compared with the polyvinyl-chloride system and the polystyrene system which are commonly used as a shrinking film until now, the temperature dependency of the thermal contraction rate is large. Since the increase in the rapid thermal contraction rate occurs near a glass transition temperature, the distortion of the pattern, the wrinkle, etc. by the non-uniformity of a shrinkage generate at the time of a mounting.

When not avoiding that a finishing appearance is spoiled, In the case of pre-label which mounts with a film before filling in particular the contents in plastic bottles, such as PET bottle, since the shrinkage force is too



収縮力が強すぎるためPETボトルなどのプラスチックボトルにおいて、特に内容物を充填する前にフィルムを装着するプリラベルの場合、ボトルを変形させたりするという欠点があった。

strong, the thing which retains low-temperature contractility also had the disadvantage of having changed a bottle.

【0005】

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

**[PROBLEM ADDRESSED]**

本発明は、このような従来のポリエステル系シュリンクフィルムが有する欠点を克服し、装着時に収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどがなく、仕上がり外観が良好である上、低温収縮性に優れ、PETボトルなどのプラスチックボトルにおいて、内容物を充てんする前にフィルムを装着するプリラベルにおいても、ボトルが熱やフィルムの収縮力で変形することのないポリエステル系シュリンクフィルムを提供することを目的としてなされたものである。

This invention conquers the disadvantage which such a conventional polyester system shrinking film has.

There are no distortion of pattern, wrinkle, etc. of a shrinkage depend non-uniformly, at the time of a mounting, and the finishing appearance is favorable and is excellent in low-temperature contractility.

The polyester system shrinking film which a bottle does not deform with the shrinkage force of a heat or a film in plastic bottles, such as PET bottle, in pre-label which mounts with a film before filling up with the contents.

It was made for the purpose of providing the above.

【0006】

[0006]

【課題を解決するための手段】  
本発明者らは、前記の好ましい性質を有するポリエステル系シュリンクフィルムを開発するために、該フィルムの物性改善について鋭意研究を重ねた結果、特定の組成をもつ混合ジオール成分とテレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分とを重縮合させて得られるポリエステル

**[SOLUTION OF THE INVENTION]**

The present inventors piled up research earnestly about physical-property improvement of this film, in order to develop the polyester system shrinking film which has the above-mentioned preferable property.

As a result, Polyester which is made to polycondense the mixed diol component with a specific composition, and the dicarboxylic-acid component which make a terephthalic acid a main body, and is obtained, Polyester which is made to polycondense the mixed dicarboxylic-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

と、特定の組成をもつ混合ジカルボン酸成分とエチレングリコールを主体とするジオール成分とを重縮合させて得られるポリエステルと、場合により用いられる、別の特定の組成をもつ混合ジオール成分とテレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分とを重縮合させて得られるポリエステルとを特定の割合で混合したポリエステル組成物を成形して得られるフィルムを、少なくとも一方向に特定の倍率で延伸させて成る特定の熱収縮特性を有するシュリンクフィルムにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

## 【0007】

すなわち、本発明は、(A) テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分単位と、エチレングリコール 80～60 モル% 及びシクロヘキサンジメタノール 20～40 モル% から成る混合ジオール成分単位とで構成されたポリエステル 75～55 重量% と、(B) テレフタル酸 90～75 モル% 及びアジピン酸 10～25 モル% から成る混合ジカルボン酸成分単位と、エチレングリコールを主体とするジオール成分単位とで構成されたポリエステル 25～45 重量% とから成り、かつ全ジカルボン酸成分単位中のアジピン酸成分単位が 4～10 モル% であるポリエステル組成物、あるいは前記 (A) 成分のポリエステル 75～55 重量% と、前記 (B) 成分のポリエステル 25～45 重量% と

acid component with a specific composition, and the diol component which make an ethylene glycol a main body, and is obtained, the film which is used by the case and which forms the polyester composition which mixed polyester which is made to polycondense the mixed diol component with another specific composition, and the dicarboxylic-acid component which make a terephthalic acid a main body, and is obtained, at a specific ratio, and is obtained, the shrinking film which has the specific heat-shrink characteristics which are made to draw for a multiplying factor specific one way at least, and consist From the above, it discovered that the objective could be achieved, and it came to complete this invention based on these findings.

## [0007]

That is, this invention, (A) 75-55 weight% of polyester which consisted of the dicarboxylic-acid unit component which make a terephthalic acid a main body, and the mixed diol unit component which consists of 80-60 mol% of ethylene glycols, and 20-40 mol% of cyclohexane dimethanols, (B) 25-45 weight% of polyester which consisted of the mixed dicarboxylic-acid unit component which consists of 90-75 mol% of terephthalic acids, and 10-25 mol% of adipic acid, and the diol unit component which make an ethylene glycol a main body, from these, it consists. And the polyester composition whose adipic-acid unit components of total in a dicarboxylic-acid unit component are 4-10 mol%, or it consists of 75-55 weight% of polyester of the above-mentioned (A) component, and 25-45 weight% of polyester of the above-mentioned (B) component. And to 100 weight-parts of the polyester mixtures whose adipic-acid unit component in total dicarboxylic-acid unit component is 4-10 mol%, (C) The film formed from the polyester composition which compounded 2-10 weight-parts of polyester

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

から成り、かつ全ジカルボン酸成分単位中のアジピン酸成分単位が4～10モル%であるポリエステル混合物100重量部に対して、(C)テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分単位と、エチレングリコール77～70モル%及びジエチレングリコール23～30モル%から成る混合ジオール成分単位とで構成されたポリエステル2～10重量部を配合したポリエステル組成物から成形されたフィルムを、少なくとも一方向に1.5～8倍延伸させて成る、一方向の熱収縮率が70℃において30%以上100℃において60%以上でありそれと直角方向の熱収縮率が100℃において10%以下であることを特徴とするポリエステル系シュリンクフィルムを提供するものである。

**【0008】**

本発明のシュリンクフィルムに用いられる基材樹脂としては、前記(A)成分のポリエステルと、(B)成分のポリエステルとの混合物でも、十分に本発明の目的を達成しうるが、該フィルムを、角型ボトルのような良好な仕上がり外観を発現するのにより高度な収縮性能を必要とするボトルに装着したりする場合などには、前記(A)成分のポリエステルと(B)成分のポリエステルと(C)成分のポリエステルとの混合物の方が望ましい。

**【0009】**

which consisted of the dicarboxylic-acid unit component which make a terephthalic acid a main body, and the mixed diol unit component which consists of 77-70 mol% of ethylene glycols, and 23-30 mol% of diethylene glycol, it is made to draw 1.5-8 times at least one way, and it consists.

The one way thermal contraction rate is 30 % or more at 70 degrees-Celsius. It is 60 % or more in 100 degrees-Celsius. The thermal contraction rate with the right-angled direction is 10% or less in 100 degrees-Celsius.

The polyester system shrinking film characterized by the above-mentioned is provided.

**[0008]**

As a base-material resin used for the shrinking film of this invention, the mixture of polyester of the above-mentioned (A) component and polyester of (B) component can also achieve objective of the invention sufficiently.

However, when mounting the bottle which make high degree contractile ability necessary by expressing this film the favorable finishing appearance like a square-shape bottle, the mixture of polyester of the above-mentioned (A) component, polyester of (B) component, and polyester of (C) component is more preferable.

**[0009]**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



前記 (A) 成分ポリエステル及び (C) 成分ポリエステルは、テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分と特定の混合ジオール成分との重縮合反応により、また (B) 成分ポリエステルは、特定の混合ジカルボン酸成分とエチレングリコールを主体とするジオール成分との重縮合反応により形成されるものである。

#### [0010]

(A) 成分ポリエステル及び (C) 成分ポリエステルにおけるジカルボン酸成分単位は、テレフタル酸単位 80 モル%以上、特に、85 モル%以上を含むものが好ましく、且つテレフタル酸を含む芳香族ジカルボン酸成分単位が 96 モル%以上、特に 98 モル%以上を含むものが好ましい。テレフタル酸単位の割合が少なくなると、得られるフィルムの機械的強度が低下する。またテレフタル酸を含む芳香族ジカルボン酸成分単位以外のジカルボン酸成分単位、例えば脂肪族ジカルボン酸やポリカルボン酸が 4 モル%を超えると、ガラス転移温度の低下やポリエステルの部分架橋が起こりやすく、本発明の目的を達成しえないばかりか、延申性の低下を招く傾向がみられる。

#### [0011]

前記ジカルボン酸成分単位中に存在するテレフタル酸単位以外のカルボン酸成分単位としては、例えばイソフタル酸、ピフェニルジカルボン酸、5 - 第三

Above-mentioned (A) component polyester and (C) component polyester are formed of the dicarboxylic-acid component which make a terephthalic acid a main body, and the polycondensation reaction with a specific mixed diol component. Moreover (B) component polyester is formed of the polycondensation reaction of a mixed specific dicarboxylic-acid component and the diol component which make an ethylene glycol a main body.

#### [0010]

In the dicarboxylic-acid unit component in (A) component polyester and (C) component polyester, 80 mol% or more of terephthalic-acid units is preferable. That which contains 85 mol% or more in particular is preferable. And the aromatic dicarboxylic-acid unit component containing a terephthalic acid 96 mol% or more is preferable. The thing containing in particular 98 mol% or more is preferable.

When the ratio of a terephthalic-acid unit decreases, the mechanical strength of the film obtained will reduce.

Moreover when a poly carboxylic acid, the dicarboxylic-acid unit components, for example, aliphatic dicarboxylic acid, except for the aromatic dicarboxylic-acid unit component containing a terephthalic acid, exceeds 4 mol%, a reduction of a glass transition temperature and a partial cross-linking of polyester will ease to occur. It not only cannot achieve objective of the invention, but the tendency which causes a ductile reduction is seen.

#### [0011]

As carboxylic-acid unit components except for the terephthalic-acid unit which may exist in the above-mentioned dicarboxylic-acid unit component, For example, the unit of aromatic dicarboxylic acids, such as an isophthalic acid, a biphenyl dicarboxylic acid, 5-tertiary-butyl

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ブチルイソフタル酸、2, 2, 6, 6 - テトラメチルビフェニルジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、1, 1, 3 - トリメチル - 3 - フェニルインデン - 4, 5 - ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸の単位、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 10 - デカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸の単位、トリメリット酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸などの3官能性以上の多官能性カルボン酸の単位などが挙げられる。

#### 【0012】

また (B) 成分ポリエステルにおけるジカルボン酸成分単位は、テレフタル酸 90 ~ 75 モル%、好ましくは 87 ~ 77 モル%とアジピン酸 10 ~ 25 モル%好ましくは 13 ~ 23 モル%から成るものであって、アジピン酸が 10 モル%未満であると (A) 成分のポリエステルとのガラス転移温度の差が 25 °C 未満となり装着時に良好な仕上がり外観が得られないし、25 モル%を超えるとガラス転移温度が室温と変わらなくなりかつ結晶化も難しくなるため実質的に使用が困難になる。またこのジカルボン酸成分単位中には、前記 2 成分単位以外に、ポリエステルの物性に悪影響を及ぼさない範囲で所望に応じ、他のジカルボン酸成分の単位が含まれていてもよい。このようなジカルボン酸成分の単位としては、例えば、イソフタル酸、ビ

isophthalic acid, 2,2,6,6-tetramethyl biphenyl dicarboxylic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 1,1,3-trimethyl -3- phenyl indene-4,5-dicarboxylic acid The unit of aliphatic dicarboxylic acids, such as an oxalic acid, a succinic acid, adipic acid, azelaic acid, a sebacic acid, and a 1,10-decanedioic acid The unit of the polyfunctional carboxylic acid more than trifunctional property, such as trimellitic acid, 1,2,4,5-benzene tetracarboxylic acid, etc. is mentioned.

#### [0012]

Moreover the dicarboxylic-acid unit component in (B) component polyester, It consists of 90-75 mol% of terephthalic acids, preferably 87-77 mol% and 10-25 mol% of adipic acid, preferably 13-23 mol%, comprised such that when adipic acid is less than 10 mol%, the difference of the glass transition temperature with polyester of (A) component will become less than 25 degrees-Celsius, and a favorable finishing appearance will not be obtained at the time of a mounting. When exceeding 25 mol%, a glass transition temperature will become the same as that of a room temperature. And in order to also become difficult crystallization, use becomes difficult substantially.

Moreover in this dicarboxylic-acid unit component, it responds desired in the range which does not affect the physical property of polyester, besides the above-mentioned 2 unit components, and the unit of another dicarboxylic-acid component may be contained. As a unit of such a dicarboxylic-acid component, it is the unit of aromatic dicarboxylic acids, such as an isophthalic acid, a biphenyl dicarboxylic acid, 5-tertiary-butyl isophthalic acid, 2,2,6,6-tetramethyl biphenyl dicarboxylic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 1,1,3-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

フェニルジカルボン酸、5 - 第三ブチルイソフタル酸、2, 2, 6, 6 - テトラメチルビフェニルジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、1, 1, 3 - トリメチル - 3 - フェニルインデン - 4, 5 - ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸の単位、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 10 - デカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸の単位、トリメリット酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸などの3官能性以上の多官能性カルボン酸の単位などが挙げられる。

#### 【0013】

一方、前記(A)成分ポリエステルにおけるジオール成分単位は、エチレングリコール単位80～60モル%、好ましくは75～65モル%とシクロヘキサンジメタノール単位20～40モル%、好ましくは25～35モル%とから成るものであって、シクロヘキサンジメタノール単位の割合が40モル%を超える場合や20モル%未満の場合は、結晶性が大きくなり、所望の熱収縮性が得られない。

#### 【0014】

また、このジオール成分単位中には、前記2成分単位以外に、ポリエステルの物性に悪影響を及ぼさない範囲で所望に応じ、他のジオールやポリオール類の単位が、全ジオール成分単位の量に基づき5モル%以下、好ましくは3モル%以下の割合で含

trimethyl -3- phenyl indene-4,5-dicarboxylic acid, for example. The unit of aliphatic dicarboxylic acids, such as an oxalic acid, a succinic acid, adipic acid, azelaic acid, a sebacic acid, and a 1,10-decanedioic acid

The unit of the polyfunctional carboxylic acid more than trifunctional property, such as trimellitic acid, 1,2,4,5-benzene tetracarboxylic acid, etc. is mentioned.

#### 【0013】

On the other hand, a diol unit component in above-mentioned (A) component polyester, It consists of 80-60 mol% of ethylene-glycol units, preferably 75-65 mol% and 20-40 mol% of cyclohexane dimethanol units, preferably 25-35 mol%, comprised such that the case where the ratio of a cyclohexane dimethanol unit exceeds 40 mol%, and in the case of less than 20 mol%, a crystallinity becomes large.

A desired heat-shrink is not obtained.

#### 【0014】

Moreover, in this diol unit component, it responds desired in the range which does not affect the physical property of polyester, besides the above-mentioned 2 unit components, and the unit of another diol or polyols may be contained at a ratio of 5 mol% or less, preferably 3 mol% or less based on the quantity of diol unit components of total.

When the content of the unit of the above-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

まれていてもよい。前記他のジオールやポリオール類の単位の含有量が5モル%を超えると該ポリエステルの特異的な非晶性がそこなわれ、本発明の目的が十分に達せられない。このようなジオール類としては、例えばジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、キシリレングリコールなどを、ポリオール類としてはグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなどを挙げることができる。

**[0015]**

前記 (B) 成分ポリエステルにおけるジオール成分単位は、エチレングリコール単位を主体とするもの、すなわちエチレングリコール単位90モル%以上、好ましくは95モル%以上を含有するものであって、エチレングリコール単位以外にジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、キシリレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなどの単位が10モル%未満、好ましくは5モル%未満の割合で含有していてもよい。

**[0016]**

さらに、前記 (C) 成分ポリエステルにおけるジオール成分単位は、エチレングリコール単位

mentioned other diol or polyols exceeds 5 mol%, the specific non-crystallinity of this polyester will be spoiled.

Objective of the invention is not reached sufficiently.

As such diols, for example, diethylene glycol, a propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, xylylene glycol, etc. can be mentioned. Glycerol, a pentaerythritol, a trimethylol propane, etc. can be mentioned as polyols.

**[0015]**

The diol unit component in above-mentioned (B) component polyester make an ethylene-glycol unit a main body. That is, 90 mol% or more of ethylene-glycol units, preferably 95 mol% or more is contained, comprised such that units, such as diethylene glycol, a propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, a cyclohexane dimethanol, xylylene glycol, glycerol, a pentaerythritol, and a trimethylol propane, may contain at a ratio of less than 10 mol%, preferably less than 5 mol% besides an ethylene-glycol unit.

**[0016]**

Furthermore, the diol unit component in above-mentioned (C) component polyester consists of 77-70 mol% of ethylene-glycol units, and 23-30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



77～70モル%とジエチレングリコール単位23～30モル%から成るものであって、ジエチレングリコール単位が30モル%を超えると、熔融加工中に熱分解を起こしやすいし、23モル%未満では装着後の仕上がり外観がこのポリエステルを添加しない場合と変わらない。

**【0017】**

また、このジオール成分単位中には、前記2成分単位以外に、ポリエステルの物性に悪影響を及ぼさない範囲で所望に応じ他のジオールやポリオール類の単位が含まれていてもよい。このようなジオール類としては、例えばプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、キシリレングリコールなどを、ポリオール類としてはグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなどを挙げることができる。

**【0018】**

本発明で用いるこれらのポリエステルは、通常のポリエステルの製造方法に従い、前記ジカルボン酸成分と混合ジオール成分とを重縮合反応させることにより、製造することができる。この際、必要ならば、ジカルボン酸成分として、ジカルボン酸の反応性官能的誘導体、例えば酸ハロゲン化物や酸エステルなどを用いることもできるし、反応溶媒、縮合剤、触媒などの存在

mol% of diethylene-glycol units, comprised such that when a diethylene-glycol unit exceeds 30 mol%, it will be easy to cause heat decomposition in the melting processing. If it is less than 23 mol%, the finishing appearance after a mounting is the same as that of the case where this polyester is not added.

**[0017]**

Moreover, in this diol unit component, it responds desired in the range which does not affect the physical property of polyester, besides the above-mentioned 2 unit components, and the unit of another diol or polyols may be contained.

As such diols, for example, a propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, a cyclohexane dimethanol, xylylene glycol, etc. can be mentioned. Glycerol, a pentaerythritol, a trimethylol propane, etc. can be mentioned as polyols.

**[0018]**

These polyester used by this invention can be produced by carrying out the polycondensation reaction of the above-mentioned dicarboxylic-acid component and the mixed diol component according to the manufacturing method of usual polyester.

In this case, if necessary, the reactant sensuous derivative of a dicarboxylic acid, for example, an acid halide, acid ester, etc., can also be used as a dicarboxylic-acid component.

It can also be made to react in the presence of reaction solvent, condensing-agent, and catalyst etc.

In particular degree of polymerization of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

下で反応させることもできる。本発明で用いるポリエステル重合度は、特に制限されるものではないが、固有粘度が0.50～1.20、好ましくは0.60～0.90の範囲にあるのが望ましい。

**【0019】**

本発明においては、シュリンクフィルムの基材として前記(A)成分ポリエステル75～55重量%、好ましくは72～58重量%と(B)成分ポリエステル25～45重量%、好ましくは28～42重量%とから成る組成物であって、かつその組成物における全ジカルボン酸成分単位中のアジピン酸成分単位が4～10モル%である2成分系ポリエステル組成物、又はこの2成分系ポリエステル混合物100重量部に対して(C)成分ポリエステル2～10重量部、好ましくは3～8重量部を加えた3成分系ポリエステル組成物が用いられる。

**【0020】**

前記2成分系ポリエステル組成物において、(B)成分ポリエステルの量が25重量%未満ではシュリンクフィルム装着後の仕上がり外観が劣るし、45重量%を超えると所望の熱収縮率が得られない。また、該組成物における全ジカルボン酸成分単位中のアジピン酸成分単位が4モル%未満であると低温収縮性に劣り、70℃における熱収縮率が30%以上にならないし、10モル%を超えると自然収縮

polyester used by this invention is not limited. However, it is preferable that intrinsic viscosity is in the range of 0.50-1.20, preferably 0.60-0.90.

**[0019]**

In this invention, as the base material of a shrinking film, It is the composition which consists 75-55 weight% of above-mentioned (A) component polyester, preferably 72-58 weight% and 25-45 weight% of (B) component polyester, preferably 28-42 weight%, comprised such that and 2 component system polyester composition whose adipic-acid unit component in total dicarboxylic-acid unit component in the composition is 4-10 mol%, or to 100 weight-parts of this 2 component system polyester mixture, 3 component system polyester composition which added 2-10 weight-parts, preferably 3-8 weight-parts of (C) component polyester is used.

**[0020]**

In the above-mentioned 2 component system polyester composition,

If the quantity of (B) component polyester is less than 25 weight%, the finishing appearance after a shrinking film mounting deteriorates.

When exceeding 45 weight%, the desired thermal contraction rate will not be obtained.

Moreover, when the adipic-acid unit component in total dicarboxylic-acid unit component in this composition is less than 4 mol%, it will deteriorate to low-temperature contractility. The thermal contraction rate in 70 degrees-Celsius does not become 30 % or more. When exceeding 10 mol%, the rate of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

率が大きくなる。

natural shrinkage will become large.

#### 【0021】

一方、前記3成分系ポリエステル組成物において、(C)成分ポリエステルの添加量が2重量部未満では装着後の仕上がり外観がこのポリエステルの添加しない場合と変わらず、実質上前記2成分系ポリエステル組成物の場合と同一になるし、10重量部を超えると均質に延伸することが難しく、かつフィルムの強度が低下する。

#### [0021]

On the other hand, in the above-mentioned 3 component system polyester composition,

If the additional amount of (C) component polyester is less than 2 weight-parts, the finishing appearance after a mounting does not change with the case where this polyester is not added. It becomes the same as that of the case of the above-mentioned 2 component system polyester composition substantially.

When exceeding 10 weight-parts, it will be hard to draw homogeneously and the strength of a film will reduce.

#### 【0022】

これらのポリエステル組成物の見掛け上のガラス転移温度については特に制限はないが、55～70℃の範囲にあるのが望ましい。

#### [0022]

There is in particular no limitation about the glass transition temperature of the in appearance of these polyester compositions.

However, it is preferable that it is in a 55-70 degrees-Celsius range.

#### 【0023】

また、(A)成分のポリエステルのガラス転移温度と、(B)成分のポリエステルのガラス転移温度との差は25℃以上、特に、30℃以上であるのが好ましい。このガラス転移温度の差が25℃未満であると、実質的に(A)成分と(B)成分を合わせた単一の共重合体ポリエステルの性能と同一になり、低温収縮性の発現は可能であっても、装着後に良好な仕上がり外観が得られないことがある。さらに、(C)成分ポリエステルのジエチレングリコール成分単位を、(A)成分ポリエステル又は(B)成分ポリエステルあるいはその両方に含ませることによりポリエステル中のジエチレン

#### [0023]

Moreover, as for the difference of the glass transition temperature of polyester of (A) component, and the glass transition temperature of polyester of (B) component, it is preferable that they are 25 degrees-Celsius or more, in particular 30 degrees-Celsius or more. When the difference of this glass transition temperature is less than 25 degrees-Celsius, it will become the same as that of the property of single copolymer polyester which combined (A) component and (B) component substantially.

Even if the expression of low-temperature contractility is possible, a favorable finishing appearance may not be obtained after a mounting.

Furthermore, the diethylene-glycol unit component of (C) component polyester is contained in (A) component polyester, (B) component polyester, or both. Thereby, even when it make the -containing ratio of the diethylene-glycol component in polyester the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

グリコール成分の含有量比を前記 3 成分系ポリエステルと同一としても、該 3 成分系ポリエステルと比較すると装着後の仕上がり外観が劣り、ジエチレングリコール成分単位を含まない 2 成分系ポリエステルとほとんど同じである。これらの理由はさだかではないが、非常に微細な構造におけるある種の不均一性が関与しているのではないかと思われる。

**【0024】**

本発明のシュリンクフィルムは、所定の割合の前記 (A) 成分ポリエステルと (B) 成分ポリエステルと場合により用いられる (C) 成分ポリエステルとを熔融混練してポリエステル組成物を調製したのち、成形してフィルムを作成し、次いでこのフィルムを所定の延伸倍率で延伸処理することにより製造することができる。

**【0025】**

本発明においては、前記ポリエステル組成物を調製する際に、必要に応じ酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウムなどの充てん剤を添加してもよいし、さらに帯電防止剤、酸化防止剤、光安定剤、着色剤などを添加してもよい。

**【0026】**

また、該フィルムの成形は、例えば前記ポリエステル組成物を乾燥後、220～300℃の範囲の温度で熔融押出し、表面温度15～70℃のキャストイン

same as that of above-mentioned 3 component system polyester, the finishing appearance after a mounting deteriorates compared with this 3 component system polyester. It is almost the same as that of 2 component system polyester which does not contain a diethylene-glycol unit component.

Although these reasons are not certain, it is considered whether a certain kind of ununiformity in very fine structure is not involving.

**[0024]**

The shrinking film of this invention, It forms and a film is prepared, after carrying out the melting kneading of above-mentioned (A) component polyester of a predetermined ratio, (B) component polyester, and (C) component polyester used by the case and preparing a polyester composition.

Subsequently it can produce by carrying out the drawing process of this film by the predetermined draw ratio.

**[0025]**

In this invention, in the case the above-mentioned polyester composition is prepared, fillers, such as a titanium oxide, fine-particle silica, kaolin, and a calcium carbonate, may be added responding necessary. Furthermore an antistatic agent, antioxidant, an optical stabilizer, a coloring agent, etc. may be added.

**[0026]**

Moreover, molding of this film, It is melting extrusion at the temperature of 220-300 degrees-Celsius range after drying the above-mentioned polyester composition, for example. It is performed by making the film of about 100-500 micrometers of thickness form on a

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



グドラム上に、厚さ100～500 $\mu$ m程度のフィルムを形成させることによって行われる。また延伸処理は、このようにして得たフィルムを、ガラス転移温度以上、好ましくはガラス転移温度よりも5～30℃高い温度において、少なくとも一方向に1.5～8倍、好ましくは2～6倍延伸することにより行われる。この延伸処理の後で必要ならば、延伸温度よりも20℃低い温度から20℃高い温度の範囲で、さらに熱処理してもよい。このようにして、一方向において、70℃の熱収縮率が30%以上、100℃の熱収縮率が60%以上で、かつそれと直角方向の熱収縮率が100において10%以下のシュリンクフィルムが得られるが、横方向の熱収縮率を70℃で30%以上、100℃で60%以上にするには、未延伸フィルムをロール式縦延伸機で縦方向に1.05～2.0倍延伸し、次いでテンターで横方向に3～6倍延伸したのち、熱処理して巻き取るか、あるいは縦延伸を行わないでテンターで横方向に延伸したのち、熱処理して巻き取るのが有利である。

**【0027】**

この場合、ロール式縦延伸機での延伸温度は、縦方向の加熱収縮率を10%以内にするため、横延伸温度より高いことが好ましい。

**【0028】**

本発明のポリエステル系シュリ

surface-temperature 15-70 degrees-Celsius casting drum.

Moreover the drawing process, it is performed by drawing the film obtained in this way 1.5-8 times at least one way, preferably 2-6 times in more than a glass transition temperature, preferably, higher temperature 5-30 degrees-Celsius than a glass transition temperature.

After this drawing process, if necessary it may heat-process in range of 20 degrees-Celsius lower than the drawing temperature to 20 degrees-Celsius higher, furthermore.

Thus, 70 degrees-Celsius thermal contraction rate is 30 % or more in one way, 100 degrees-Celsius thermal contraction rate is 60 % or more.

And the thermal contraction rate with the right-angled direction is a 10% or less in 100. An above shrinking film is obtained.

However, in order to make the thermal contraction rate of a horizontal direction into 30 % or more at 70 degrees-Celsius and 60 % or more at 100 degrees-Celsius, A non-expanded film is drawn 1.05-2.0 times to a vertical direction by the roll-type vertical drawing machine.

Subsequently it heat-processes and winds, after drawing 3-6 times in a horizontal direction by the tenter. Or after drawing in a horizontal direction by the tenter without performing longitudinal drawing, heat-processing and winding is advantageous.

**[0027]**

In this case, drawing temperature in a roll-type vertical drawing machine, in order to make heating shrinkage percentage of a vertical direction to less than 10%, it is preferable that it is higher than horizontal drawing temperature.

**[0028]**

The polyester system shrinking film of this

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ンクフィルムは、一方向の熱収縮率が70℃において30%以上、100℃において60%以上、及びそれと直角方向の熱収縮率が100℃において10%以下であることが必要である。主収縮方向において、70℃の熱収縮率が30%未満では、PETボトルなどのプラスチックボトルにおいて、特に、内容物を充てんする前にフィルムを装着するプリラベルにおいて、ボトルが熱で変形することなくかつ良好な仕上がり外観を保持しながら、フィルムをボトル形状に沿わせて装着することができないし、100℃の熱収縮率が60%未満では、70℃からの熱収縮率の増加が少なすぎるため、装着後の仕上がり外観が劣る。また、主収縮方向に対し直角の方向における100℃の熱収縮率が10%を超えると、装着後図柄のずれや波打ちが生じる。

**【0029】**

さらに、本発明のポリエステル系シュリンクフィルムは、その主収縮方向の熱収縮カーブにおいて熱収縮率が1~20%の範囲にある温度領域（以下低収縮温度領域とする）が8℃以上、好ましくは10℃以上、さらに好ましくは12℃以上であるのが望ましい。装着時の収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどがなく良好な仕上がり外観を発現するためには、その熱収縮率の温度依存性、特に収縮開始から熱収縮率が20%に至るまでの間の温度依存性が小さい、

invention, the one way thermal contraction rate is 30 % or more at 70 degrees-Celsius. It is 60 % or more at 100 degrees-Celsius. And the thermal contraction rate of it with the right-angled direction is a 10% or less in 100 degrees-Celsius. The above is necessary.

In the main shrinkage direction,

If 70 degrees-Celsius thermal contraction rate is 30 % less, in plastic bottles, such as PET bottle,

In pre- label which mounts with a film before filling up with the contents in particular,

It cannot mount by making a film follow bottle form, maintaining a favorable finishing appearance without a bottle deforming with a heat. Since the increase in the thermal contraction rate from 70 degrees-Celsius is too few if 100 degrees-Celsius thermal contraction rate is 60 % less, the finishing appearance after a mounting deteriorates.

Moreover, when 100 degrees-Celsius thermal contraction rate in a right-angled direction exceeds 10% to the main shrinkage direction, the deviation of the pattern after a mounting and a lenticulation will arise.

**[0029]**

Furthermore, the polyester system shrinking film of this invention, the temperature region (it makes as a low shrinkage temperature region below) which has a thermal contraction rate in 1-20% of a range in the heat-shrink curve of the main shrinkage direction is more than 8 degrees-Celsius.

Preferably, it is more than 10 degrees-Celsius.

More preferably, it is more than 12 degrees-Celsius. It is preferable that it is the above.

In order there to be for no distortion of pattern, wrinkle, etc. of the shrinkage at the time of a mounting depend non-uniformly and to express a favorable finishing appearance It is necessary that the temperature dependency of the thermal contraction rate, in particular

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

言い換えれば、前記低収縮温度領域が広いことが必要である。低収縮温度領域が8℃未満では収縮に不均一が生じやすく図柄の歪みやしわが発生するおそれがあり、好ましくない。また、角型ボトルに装着する場合には、特に装着時の加熱初期の収縮挙動が緩慢であることが要求されるので、12℃以上であることが望ましい。

#### 【0030】

また、フィルムの主収縮方向における熱収縮応力は、80℃において0.9 kg/mm<sup>2</sup>以下、特に、0.8 kg/mm<sup>2</sup>以下が好ましい。熱収縮応力が80℃において、0.9 kg/mm<sup>2</sup>を超えるとPETボトルなどのプラスチックボトルにおいて、内容物を充てんする前にフィルムを装着するプリラベルにおいて、ボトルがフィルムの収縮力で変形したり、はなはだしくは潰れてしまったりして好ましくない。

#### 【0031】

本発明のフィルム厚さは特に限定されるものではないが、通常15～150 μm、好ましくは20～70 μmの範囲で選ばれる。また、フィルムのこしの強さは、フィルム厚さによって若干前後するが、おおむね主収縮方向に対し直角の方向のヤング率で通常は130 kg/mm<sup>2</sup>

temperature dependency until the thermal contraction rate results to 20% from shrinkage start are small. In other words, the above-mentioned low shrinkage temperature region is wide.

If a low shrinkage temperature region is less than 8 degrees-Celsius, it is easy to produce non-uniformity in shrinkage, and there is a possibility that the distortion of a pattern and a wrinkle may generate.

It is not preferable.

Moreover, in particular when mounting a square-shape bottle, it is required that the shrinkage behavior of the heating initial stage at the time of a mounting is slow.

Therefore it is preferable that it is 12 degrees-Celsius or more.

#### 【0030】

Moreover, heat-shrink stress in the main shrinkage direction of a film, 0.9 kg/mm<sup>2</sup> or less is preferable at 80 degrees-Celsius. In particular, 0.8 kg/mm<sup>2</sup> or less is preferable.

When heat-shrink stress exceeds 0.9 kg/mm<sup>2</sup> at 80 degrees-Celsius, in plastic bottles, such as PET bottle, a bottle deforms with the shrinkage force of a film in pre-label which mounts with a film before filling up with the contents.

It crushes greatly and is not preferable.

#### 【0031】

In particular film thickness of this invention is not limited.

However, it is usually chosen in the range of 15-150 micrometer, preferably 20-70 micrometer.

Moreover, the strength of the hardness of a film gets mixed up a little with film thickness.

However, to the main shrinkage direction generally, It is preferable that it is usually 130 kg/mm<sup>2</sup> or more in the Young's modulus of a

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

以上、自動装着機で使用される場合  $150 \text{ kg/mm}^2$  以上であることが望ましい。

**【0032】**

本発明のポリエステル系シュリンクフィルムはコロナ放電処理、プラズマ照射処理などの表面処理や、プライマー処理、静電防止コーティングなどの各種コーティングを行い、印刷インクの密着性、金属蒸着性、滑り性、アンチブロッキング性、易シール性、静電防止性などを改良することもできる。

**【0033】****【発明の効果】**

本発明のポリエステル系シュリンクフィルムは、低温収縮性に優れ、かつ装着時の収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどがなく仕上がり外観が良好であるため、PETボトルなどのプラスチックボトルにおいて、特に内容物を充てんする前にフィルムを装着するプリラベルにおいて、ボトルが熱やフィルムの収縮力で変形することなく装着できるという特性をもつことから、プラスチックボトル特にPETボトルのラベル用シュリンクフィルムとして最適であり、その他のプラスチックボトルやガラスびんのラベルやキャップシール用及び該特性の効果を發揮しうる広範な包装材料分野において使用しうるものである。

**【0034】**

right-angled direction. When using by the automatic mounting machine, it is preferable that it is  $150 \text{ kg/mm}^2$  or more.

**[0032]**

The polyester system shrinking film of this invention, Various kinds of coatings, such as surface treatments, such as a corona discharge treatment and a plasma irradiation process, and a priming, the electrostatic prevention coating, etc., can be performed, and adhesion of printing ink, metal vapor-deposition property, sliding property, anti blocking property, an easy sealing performance, an electrostatic prevention, etc. can also be improved.

**[0033]****[EFFECT OF THE INVENTION]**

The polyester system shrinking film of this invention, Since it is excellent in low-temperature contractility, and there are no distortion of pattern, wrinkle, etc. of the shrinkage at the time of a mounting depend non-uniformly and the finishing appearance is favorable In plastic bottles, such as PET bottle,

In pre- label which mounts with a film before filling up in particular with the contents,

Since it has the characteristics that it can mount, without a bottle deforming with a heat, or the shrinkage force of a film, it is the most suitable as a shrinking film for labels of a plastic bottle, in particular PET bottle.

It can use in for the label or the cap seals of the another plastic bottle or a glass bottle, and the extensive packaging-material field which can demonstrate the effect of these characteristics.

**[0034]**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



**【実施例】**

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

**【0035】**

なお、各例における熱収縮率、低収縮温度領域、ヤング率、装着性、ガラス転移温度を以下の方法に従って求めた。

**【0036】**

(イ) 熱収縮率  
シュリンクフィルムを100mm角に裁断してサンプルとし、このサンプルを所定の温度に調整した温水浴中に30秒間浸せきしたのち、縦又は横の寸法を測定し、それぞれの熱収縮率を

**【数1】**

$$\text{熱収縮率 (\%)} = \frac{(\text{浸漬前の寸法}) - (\text{浸漬後の寸法})}{\text{浸漬前の寸法}} \times 100$$

Heat-shrink percentage (%) = (dimension before immersion) - (dimension after immersion) / Dimension before an immersion x100

に従って求めた。

**【0037】**

(ロ) 低収縮温度領域  
主収縮方向の収縮開始温度より熱収縮率が20%を超える温度まで2℃間隔で熱収縮率を測定し、それにより描ける収縮カーブが熱収縮率1%及び20%に

**[Example]**

Next, an Example explains this invention further in detail.

However, this invention is not limited by these examples at all.

**[0035]**

In addition, it calculated for the thermal contraction rate, the low shrinkage temperature region, the Young's modulus, the mounting property and the glass transition temperature in each case according to the following method.

**[0036]**

(aa) Thermal contraction rate

A shrinking film is cut on 100 mm square, and it makes as a sample.

After carrying out the dipping during 30 seconds of this sample in a warm bath adjusted to predetermined temperature, the dimension of vertical or width is measured, and each thermal contraction rate,

**[Equation 1]**

It followed in the above and it calculated.

**[0037]**

(ab) Low shrinkage temperature region

To the temperature to which the thermal contraction rate exceeds 20% from the shrinkage start temperature of the main shrinkage direction, the thermal contraction rate is measured at intervals of 2 degrees-Celsius.

The shrinkage curve which can thereby be

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

達する温度をそれぞれ  $T [1]$ 、 $T [20]$  とし、低収縮温度領域 ( $^{\circ}\text{C}$ )  $= T [20] - T [1]$  に従って求めた。

## 【0038】

## (ハ) ヤング率

シュリンクフィルムを、主収縮方向に対し直角の方向に長さ 120 mm、幅 10 mm に裁断してサンプルとし、このサンプルを  $23^{\circ}\text{C}$  において、チャック間距離 50 mm、引張速度 5 mm に設定されたロードセル式引張試験機で引張って、この際の S - S カーブの初期直線部分の傾きより、ASTM - D 1894 に従って計算により求める。

## 【0039】

## (ニ) 装着性

1. 5 リットル容量の丸型ポリエチレンテレフタレート製ボトル、及び 1 リットル要領の角型ポリエチレンテレフタレート製ボトルに、それぞれ内容物がまだはいっていない空の状態で、基盤目を付けた各シュリンクフィルムを主収縮方向を円周方向にして円筒状に形成したものを嵌合し、 $130^{\circ}\text{C}$  のシュリンクトンネルに 5 秒間通して収縮装着させて、基盤目の変形程度、しわの有無、ボトルの変形などを観察し、次のように評価した。

## 【0040】

○：仕上がり外観に欠点なし、  
△：仕上がり外観に一部欠点あり、  
×：仕上がり外観が全体的に不良、又は、ボトルが変形。  
装着不能：所定の条件下では収

drawn each set to  $T [1]$  and  $T [20]$  temperature which reaches to 1% and 20% of thermal contraction rate. It calculated according to low shrinkage temperature region (degrees-Celsius)  $= T [20] - T [1]$ .

## 【0038】

## (ac) Young's modulus

A shrinking film is cut in the length of 120 mm, and width of 10 mm in the right-angled direction to the main shrinkage direction, and make it be a sample. In  $23^{\circ}\text{C}$ , the load-cell - type tensile testing machine set as 50 mm of the distance between chucks and 5 mm of tensile velocity pulls this sample.

From the inclination of the initial-stage linear part of the S-S curve in this case, it calculates by calculation according to ASTM-D1894.

## 【0039】

## (ad) Mounting property

To 1.5 liter amount of the bottle made from a circle type polyethylene terephthalate and, and the bottle made from a square-shape polyethylene terephthalate of the 1 liter dosage by empty condition which is not yet contained, the contents each interfit that which carried out the main shrinkage direction in the direction of a periphery, and formed each shrinking film which attached the cross cut in the cylindrical shape. It passes through to  $130^{\circ}\text{C}$  shrinking tunnel for 5 seconds, and it carries out a shrinkage mounting.

The deformation level of a cross cut, the existence of a wrinkle, a deformation of a bottle, etc. are observed.

It evaluated as follows.

## 【0040】

(CIRCLE) : It is faultless in a finishing appearance.

(TRIANGLE) : A disadvantage is in a finishing appearance in part.

(CROSS) : A finishing appearance is a defect

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

縮不足で装着できない。

entirely. Or, the bottle deformed.

(Mounting impossibility) : It cannot mount by shrinkage being insufficient on condition that predetermined.

#### 【0041】

(ホ) ガラス転移温度

パーキンエルマー社製DSC測定装置を用い、窒素気流下、20℃/分の速度で300℃まで昇温後、200℃/分の速度で20℃まで急冷し、5分後に再び20℃/分の速度で300℃まで昇温し、その際のガラス転移温度(中点)を求めた。

#### [0041]

(ae) Glass transition temperature

DSC measuring device made from Perkin-Elmer corporation was used. Under the nitrogen stream, after raising temperature to 300 degrees-Celsius at 20 degrees-Celsius /min velocity, it quenched to 20 degrees-Celsius at 200 degrees-Celsius /min velocity.

It raised temperature to 300 degrees-Celsius at 20 degrees-Celsius /min velocity again after 5 minutes.

It calculated for the glass transition temperature (middle point) in that case.

#### 【0042】

製造例1 ポリエステル重合体Aの製造

ステンレス鋼製オートクレーブに、所定量のテレフタル酸、エチレングリコール、ル、シクロヘキサンジメタノールから成る混合物を装入し、常法に従って、重縮合反応を行わせ、固有粘度が0.80に達するまで継続することにより、ガラス転移温度が80℃のポリエステル重合体Aを製造した。このものは、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位100モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位70モル%及びシクロヘキサンジメタノール単位30モル%から構成されていた。

#### [0042]

Manufacture example 1 Production of polyester polymer A

The mixture which consists of the terephthalic acid of a predetermined amount, an ethylene glycol, and a cyclohexane dimethanol was inserted to the autoclave made from stainless steel. The glass transition temperature produced 80 degrees-Celsius polyester polymer A by continuing until it makes a polycondensation reaction perform and it reaches intrinsic viscosity 0.80 according to a conventional method.

This thing consisted of 100 mol% of terephthalic-acid units as a dicarboxylic-acid unit component, 70 mol% of ethylene-glycol units, and 30 mol% of cyclohexane dimethanol units as a diol unit component.

#### 【0043】

製造例2 ポリエステル重合体B-1の製造

製造例1と同様にして、ジカル

#### [0043]

Manufacture example 2 Production of the polyester polymer B-1

As same as that of a manufacture example 1, it consists of 80 mol% of terephthalic-acid units,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ボン酸成分単位としてテレフタル酸単位 80 モル%及びアジピン酸単位 20 モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位 100 モル%から構成された固有粘度 0.70、ガラス転移温度 38℃のポリエステル重合体 B-1 を製造した。

## 【0044】

製造例 3 ポリエステル重合体 B-2 の製造

製造例 1 と同様にして、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位 85 モル%及びアジピン酸単位 15 モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位 100 モル%から構成された固有粘度 0.70、ガラス転移温度 47℃のポリエステル重合体 B-2 を製造した。

## 【0045】

製造例 4 ポリエステル重合体 C の製造

製造例 1 と同様にして、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位 100 モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位 75 モル%及びジエチレングリコール単位 25 モル%から構成された固有粘度 0.70、ガラス転移温度 55℃のポリエステル重合体 C を製造した。

## 【0046】

製造例 5 ポリエステル重合体 D の製造

製造例 1 と同様にして、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位 94 モル%及びアジピ

and 20 mol% of adipic-acid units as a dicarboxylic-acid unit component, 100 mol% of ethylene-glycol units as a diol unit component. The intrinsic-viscosity 0.70 and glass-transition-temperature 38 degrees-Celsius polyester polymer B-1 was produced.

## [0044]

Manufacture example 3 Production of the polyester polymer B-2

As same as that of a manufacture example 1, it consists of 85 mol% of terephthalic-acid units, and 15 mol% of adipic-acid units as a dicarboxylic-acid unit component, and 100 mol% of ethylene-glycol units as a diol unit component. The intrinsic-viscosity 0.70 and glass-transition-temperature 47 degrees-Celsius polyester polymer B-2 was produced.

## [0045]

Manufacture example 4 Production of polyester polymer C

As same as that of a manufacture example 1, it consists of 100 mol% of terephthalic-acid units as a dicarboxylic-acid unit component, 75 mol% of ethylene-glycol units, and 25 mol% of diethylene-glycol units as a diol unit component. Intrinsic-viscosity 0.70 and glass-transition-temperature 55 degrees-Celsius polyester polymer C was produced.

## [0046]

Manufacture example 5 Production of polyester polymer D

As same as that of a manufacture example 1, it consisted of 94 mol% of terephthalic-acid units, and 6 mol% of adipic-acid units as a dicarboxylic-acid unit component. And 70 mol%

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



ン酸単位 6 モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位 70 モル%及びシクロヘキサンジメタノール単位 30 モル%から構成された固有粘度 0.80、ガラス転移温度 68℃のポリエステル重合体Dを製造した。

## 【0047】

製造例 6 ポリエステル重合体Eの製造

製造例 1 と同様にして、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位 94 モル%及びアジピン酸単位 6 モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位 79 モル%、シクロヘキサンジメタノール単位 21 モル%から構成される固有粘度 0.80、ガラス転移温度 64℃のポリエステル重合体Eを製造した。

## 【0048】

製造例 7 ポリエステル重合体Fの製造

製造例 1 と同様にして、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位 94 モル%及びアジピン酸単位 6 モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位 76 モル%、シクロヘキサンジメタノール単位 21 モル%、ジエチレングリコール単位 3 モル%から構成される固有粘度 0.80、ガラス転移温度 63℃のポリエステル重合体Fを製造した。

## 【0049】

実施例 1

of ethylene-glycol units, 30 mol% of cyclohexane dimethanol units as a diol unit component. Intrinsic-viscosity 0.80 and glass-transition-temperature 68 degrees-Celsius polyester polymer D was produced.

## [0047]

Manufacture example 6 Production of polyester polymer E

As same as that of a manufacture example 1, it consists of 94 mol% of terephthalic-acid units, and 6 mol% of adipic-acid units as a dicarboxylic-acid unit component, 79 mol% of ethylene-glycol units, and 21 mol% of cyclohexane dimethanol units as a diol unit component. Intrinsic-viscosity 0.80 and glass-transition-temperature 64 degrees-Celsius polyester polymer E was produced.

## [0048]

Manufacture example 7 Production of polyester polymer F

As same as that of a manufacture example 1, it consists of 94 mol% of terephthalic-acid units, and 6 mol% of adipic-acid units as a dicarboxylic-acid unit component, 76 mol% of ethylene-glycol units, 21 mol% of cyclohexane dimethanol units, and 3 mol% of diethylene-glycol units as a diol unit component. Intrinsic-viscosity 0.80 and glass-transition-temperature 63 degrees-Celsius polyester polymer F was produced.

## [0049]

Example 1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ポリエステル重合体A及びB-1を表1に示す割合で混合、乾燥後、265℃の温度においてTダイを用い、表面温度35℃のキャスティングドラム上に溶融押し出し、厚さ190μmのフィルムを形成させた。次いで、このフィルムを80℃の温度でロール式縦延伸機で縦方向に1.2倍延伸したのち、75℃の温度でテンターにより横に4.5倍延伸した。この延伸処理したフィルムを、70℃で10%熱緩和処理を行い、厚さ40μmのシュリンクフィルムを得た。このシュリンクフィルムの物性を表2に示す。

## 【0050】

実施例2、3、比較例1、2  
表1に示す種類と量の各ポリエステル重合体を混合後、実施例1と同様にしてフィルム化し、それぞれそのポリエステル混合物の見掛けのガラス転移温度より15℃、10℃、5℃高い温度で1.2倍縦延伸、4.5倍横延伸、10%熱緩和処理を行い、厚さ40μmのシュリンクフィルムを得た。これらのシュリンクフィルムの物性を表2に示す。

## 【0051】

実施例4、5、比較例3  
表1に示す種類と量の各ポリエステル重合体を混合後、実施例1と同様にしてフィルム化し、それぞれそのポリエステル混合物の見掛けのガラス転移温度より15℃、10℃、5℃高い温度で1.2倍縦延伸、4.5倍

After mixing and drying at a ratio which shows polyester polymer A and B-1 to Table 1, in 265 degrees-Celsius temperature, melting extrusion was carried out on the surface-temperature 35 degrees-Celsius casting drum using the T die.

The film of thickness 190 micrometer was made to form.

Subsequently, after drawing this film 1.2 times to a vertical direction by the roll-type vertical drawing machine at 80 degrees-Celsius temperature, it drew 4.5 times horizontally by the tenter at 75 degrees-Celsius temperature.

10% heat moderate process was performed this film that carried out the drawing process, by 70 degrees-Celsius, and the shrinking film of thickness 40 micrometer was obtained.

The physical property of this shrinking film is shown in Table 2.

## [0050]

Examples 2 and 3, Comparative Example 1 and 2

It film-ized like the kind shown in Table 1, and Example 1 after mixing each polyester polymer of quantity.

At temperature, 15 degrees-Celsius, 10 degrees-Celsius and 5 degrees-Celsius higher than each the glass transition temperature of the appearance of the polyester mixture, 1.2 times vertical drawing, 4.5 times horizontal drawing, and 10% heat moderate process were performed. The shrinking film of thickness 40 micrometer was obtained.

The physical property of these shrinking films is shown in Table 2.

## [0051]

Examples 4 and 5, Comparative Example 3

It film-ized like the kind shown in Table 1, and Example 1 after mixing each polyester polymer of quantity.

At the temperature 15 degrees-Celsius, 10 degrees-Celsius and 5 degrees-Celsius higher than each the glass transition temperature of the appearance of the polyester mixture 1.2 times vertical drawing, 4.5 times horizontal

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

横延伸、10%熱緩和処理を行い、厚さ40 $\mu$ mのシュリンクフィルムを得た。これらのシュリンクフィルムの物性を表2に示す。

## 【0052】

## 比較例4

ポリエステル重合体B-2とDを表1に示す割合で混合後、実施例1と同様にしてフィルム化し、77℃、72℃、67℃の温度で1.2倍縦延伸、4.5倍横延伸、10%熱緩和処理を行い、厚さ40 $\mu$ mのシュリンクフィルムを得た。このシュリンクフィルムの物性を表2に示す。

## 【0053】

## 比較例5、6

ポリエステル重合体E（比較例5）、ポリエステル重合体F（比較例6）をそれぞれ実施例1と同様にしてフィルム化し、それぞれガラス転移温度より15℃、10℃、5℃高い温度で1.2倍縦延伸、4.5倍横延伸、10%熱緩和処理を行い、厚さ40 $\mu$ mのシュリンクフィルムを得た。これらのシュリンクフィルムの物性を表2に示す。

## 【0054】

## 【表1】

drawing, and 10% heat moderate process were performed. The shrinking film of thickness 40 micrometer was obtained.

The physical property of these shrinking films is shown in Table 2.

## [0052]

## Comparative Example 4

The polyester polymer B-2 and D were film-ized like Example 1 after mixing at a ratio shown in Table 1.

At 77 degrees-Celsius, 72 degrees-Celsius, and 67 degrees-Celsius temperature, 1.2 times vertical drawing, 4.5 times horizontal drawing, and 10% heat moderate process were performed, and the shrinking film of thickness 40 micrometer was obtained.

The physical property of this shrinking film is shown in Table 2.

## [0053]

## Comparative Example 5 and 6

Polyester polymer E (Comparative Example 5) and polyester polymer F (Comparative Example 6) were each film-ized like Example 1.

At temperature each 15 degrees-Celsius, 10 degrees-Celsius and 5 degrees-Celsius higher than a glass transition temperature, 1.2 times vertical drawing, 4.5 times horizontal drawing, and 10% heat moderate process were performed, and the shrinking film of thickness 40 micrometer was obtained.

The physical property of these shrinking films is shown in Table 2.

## [0054]

## [Table 1]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

	ポリエステル重合体の配合割合 (重量部)						
	A	B - 1	B - 2	C	D	E	F
実施例 1	70	30	—	—	—	—	—
実施例 2	60	40	—	—	—	—	—
実施例 3	60	—	40	—	—	—	—
実施例 4	70	30	—	5	—	—	—
実施例 5	60	—	40	5	—	—	—
比較例 1	85	15	—	—	—	—	—
比較例 2	50	—	50	—	—	—	—
比較例 3	85	15	—	5	—	—	—
比較例 4	—	—	30	—	70	—	—
比較例 5	—	—	—	—	—	100	—
比較例 6	—	—	—	—	—	—	100

First row: The mixture ratio of a polyester polymer (weight part)

First column: Examples 1-5, Comparative Example 1-6

【0055】

[0055]

【表 2】

[Table 2]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



単 位		アジピ ン酸の モル数 モル%	ガラス 転 移 温 度 ℃	熱 収 縮 率			低収縮 温 度 領 域 ℃	ヤング 率 kg/mm <sup>2</sup>	装 着 性 丸 形 P E T ボ ト ル	装 着 性 角 形 P E T ボ ト ル
				70℃						
				1 0 0 ℃						
				横	横	縦				
%		%	%	%						
実 施 例	1	6	65	43	74	5	11	190	○	△
	2	8	61	45	73	6	10	200	○	△
	3	6	66	38	66	6	10	200	○	△
	4	6	64	41	73	6	14	180	○	○
	5	6	65	37	65	6	13	190	○	○
比 較 例	1	3	73	21	77	4	7	160	装着不能	装着不能
	2	7.5	62	43	53	7	8	200	△	×
	3	3	72	20	75	4	9	150	装着不能	装着不能
	4	8.7	61	48	75	6	7	190	×	×
	5	6	64	51	76	5	5	170	×	×
	6	6	63	49	74	4	6	160	×	×

First row (left to right): Unit, The number of mol of adipic acid (mol%), Glass transition temperature, Thermal contraction rate, (70 degree-C: width, 100 degree-C: width, vertical), Low shrinkage temperature region, Young's modulus, Mounting property Round PET bottle, Mounting property Square-shape PET bottle

First column (top to bottom): Unit, Examples 1-5, Comparative Example 1-6,

9th column: Mounting impossible, Mounting impossible

10th column: Mounting impossible, Mounting impossible

#### 【0056】

この表2より明らかなように、本発明のポリエステル系シュリンクフィルムは、低温収縮性に優れ、かつ装着後の仕上がり外観も良好で、特に実施例4、5の3成分系ポリエステルにおいては、難しい角型PETボトルにおいても良好である。それに対し比較例は、70℃の熱収縮

#### [0056]

Clearly from this table 2, the polyester system shrinking film of this invention is excellent in low-temperature contractility.

And the finishing appearance after a mounting is also favorable and is favorable also in the difficult square-shape PET bottle in 3 component system polyester of Examples 4 and 5 in particular.

On the other hand, that whose thermal contraction rate in 70 degrees-Celsius is 30 %

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

率が30%未満のものは低温収縮性不足のため装着できず、70℃の熱収縮率が30%以上であつても、100℃の熱収縮率が60%未満であつたり、熱収縮率の収縮開始温度付近の温度依存性、すなわち低収縮温度領域が8℃未満のものは、装着時に収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどが発生して仕上がりが外観に劣る。

less, cannot mount for the low-temperature contractile lack. Even when the thermal contraction rate in 70 degrees-Celsius was 30 % or more, the thermal contraction rate in 100 degrees-Celsius was 60 % less.

The thing of whose temperature dependency near the shrinkage start temperature of the thermal contraction rate, that is, low shrinkage temperature region, is less than 8 degrees-Celsius, the distortion of the pattern, the wrinkle, etc. by the non-uniformity of a shrinkage generate at the time of a mounting, and it deteriorates in a finishing appearance.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-254015  
(43)Date of publication of application : 05.10.1993

(51)Int.Cl. B29C 61/06  
B65D 65/40  
// B29K 67:00  
B29K105:02  
B29L 7:00

(21)Application number : 04-087467 (71)Applicant : C I KASEI CO LTD  
(22)Date of filing : 12.03.1992 (72)Inventor : YOSHIOKA YUKIAKI  
FUSE HIROSHI  
KOYAMA KIYOO  
SATANI SHOICHI  
YABE KENJI

## (54) POLYESTER-BASED SHRINK FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain shrink film having specified heat shrink characteristics by a method wherein polyester composition prepared by mixing polyester, which is obtained by polycondensing mixed diol constituent having specified composition and dicarboxylic acid constituent mainly made of terephthalic acid, with polyester, which is obtained by polycondensing mixed dicarboxylic constituent having specified composition and diol constituent mainly made of ethylene glycol, in the specified ratio is formed.

**CONSTITUTION:** Film is formed out of the polyester composition consisting of 75-55wt.% of polyester, which is composed of dicarboxylic acid constituent unit mainly made of terephthalic acid and mixed diol constituent unit consisting of 80-60mol.% of ethylene glycol and 20-40mol.% of cyclohexane dimethanol, and 25-45wt.% of polyester, which is composed of mixed dicarboxylic acid constituent unit consisting of 90-75mol.% of terephthalic acid and 10-25mol.% of adipic acid and diol constituent unit mainly made of ethylene glycol and, in addition, the adipic acid constituent unit in the total dicarboxylic acid constituent unit is 4-10mol.%, so as to stretch at least to one direction by the draw ratio of 150-800% in order to obtain the shrink film concerned.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.03.1999  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-254015

(43) 公開日 平成5年(1993)10月5日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 61/06		7258-4F		
B 6 5 D 65/40		C 9028-3E		
// B 2 9 K 67:00				
105:02				
B 2 9 L 7:00		4F		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-87467

(22) 出願日 平成4年(1992)3月12日

(71) 出願人 000106726

シーアイ化成株式会社

東京都中央区京橋1丁目18番1号

(72) 発明者 吉岡 至明

アメリカ合衆国 ノース カロライナ

27410 グリーンスボロ コーチ ヒル

ロード 500

(72) 発明者 布施 博

アメリカ合衆国 ノース カロライナ

27405 グリーンスボロ コッツウォルド

テラス 3405

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル系シュリンクフィルム

(57) 【要約】

【構成】 (A) テレフタル酸単位とエチレングリコール80～60モル%及びシクロヘキサジメタノール20～40モル%から成る混合ジオール単位とで構成されたポリエステル75～55重量%と、(B) テレフタル酸90～75モル%及びアジピン酸10～25モル%から成る混合ジカルボン酸単位とエチレングリコール単位とで構成されたポリエステル25～45重量%から成り、かつ全カルボン酸成分単位中のアジピン酸単位が4～10モル%のポリエステル組成物、又はこの100重量部に、(C) テレフタル酸単位とエチレングリコール77～70モル%及びジエチレングリコール23～30モル%から成る混合ジオール成分単位とで構成されたポリエステル2～10重量部を配合したポリエステル組成物から成形されたフィルムを、少なくとも一方向に1.5～8倍延伸させて成る、特定の熱収縮特性を有するポリエステル系シュリンクフィルム。

【効果】 装着時の収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどがなく、仕上がり外観が良好である上、低温収縮性に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分単位と、エチレングリコール80～60モル%及びシクロヘキサジメタノール20～40モル%から成る混合ジオール成分単位とで構成されたポリエステル75～55重量%と、(B) テレフタル酸90～75モル%及びアジピン酸10～25モル%から成る混合ジカルボン酸成分単位とエチレングリコールを主体とするジオール成分単位とで構成されたポリエステル25～45重量%とから成り、かつ全ジカルボン酸成分単位中のアジピン酸成分単位が4～10モル%であるポリエステル組成物から成形されたフィルムを、少なくとも一方向に1.5～8倍延伸させて成る、一方向の熱収縮率が70℃において30%以上、100℃において60%以上であり、それと直角方向の熱収縮率が100℃において10%以下であることを特徴とするポリエステル系シュリンクフィルム。

【請求項2】 (A) テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分単位と、エチレングリコール80～60モル%及びシクロヘキサジメタノール20～40モル%から成る混合ジオール成分単位とで構成されたポリエステル75～55重量%と、(B) テレフタル酸90～75モル%及びアジピン酸10～25モル%から成る混合ジカルボン酸成分単位と、エチレングリコールを主体とするジオール成分単位とで構成されたポリエステル25～45重量%とから成り、かつ全ジカルボン酸成分単位中のアジピン酸成分単位が4～10モル%であるポリエステル混合物100重量部に対して、(C) テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分単位と、エチレングリコール77～70モル%及びジエチレングリコール23～30モル%とから成る混合ジオール成分単位とで構成されたポリエステル2～10重量部を配合したポリエステル組成物から成形されたフィルムを、少なくとも一方向に1.5～8倍延伸させて成る、一方向の熱収縮率が70℃において30%以上100℃において60%以上であり、それと直角方向の熱収縮率が100℃において10%以下であることを特徴とするポリエステル系シュリンクフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規なポリエステル系シュリンクフィルム、さらに詳しくは、装着時の収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどがなく、仕上がり外観が良好である上、低温収縮性に優れるため、PETボトルなどのプラスチックボトルにおいて、特に内容物を充てんする前にフィルムを装着するブリラベルにおいて、ボトルが熱やフィルムの収縮力で変形することのない、プラスチックボトルやガラスびんなどのラベルやキャップシール、その他包装材料として好適なポリエステル系シュリンクフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ポリエステル系シュリンクフィルムは透明性に優れる上、輸送中や保管中における収縮、すなわち自然収縮による寸法不足や平面性低下などを生じないことから、プラスチックボトルやガラスびんなどに被装し、加熱収縮させて装着するためのラベルやキャップシール、その他の包装材料として注目されつつある。

【0003】 そして、必要な熱収縮率を発現させるために、ポリエチレンテレフタレートに共重合成分を加えたり(特開昭63-156833号公報)、ポリエチレンテレフタレートにそれらの共重合体をブレンドする(特公昭64-10332号公報)ことなどが、また低温収縮性を付与するためにポリエステル系共重合体にポリブチレンテレフタレートをブレンドする(特開昭59-97175号公報)ことなどが試みられている。

【0004】 しかしながら、従来のポリエステル系共重合体やそれとポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートとのブレンド品から成るポリエステル系シュリンクフィルムは、これまでシュリンクフィルムとして慣用されているポリ塩化ビニル系やポリスチレン系のものに比べると、熱収縮率の温度依存性が大きく、そのガラス転移温度付近で急激な熱収縮率の増加が起こるため、装着時に収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどが発生し、仕上がり外観がそこなわれるのを免れない上、低温収縮性を保有するものでもその収縮力が強すぎるためPETボトルなどのプラスチックボトルにおいて、特に内容物を充填する前にフィルムを装着するブリラベルの場合、ボトルを変形させたりするという欠点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来のポリエステル系シュリンクフィルムが有する欠点を克服し、装着時に収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどがなく、仕上がり外観が良好である上、低温収縮性に優れ、PETボトルなどのプラスチックボトルにおいて、内容物を充てんする前にフィルムを装着するブリラベルにおいても、ボトルが熱やフィルムの収縮力で変形することのないポリエステル系シュリンクフィルムを提供することを目的としてなされたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の好ましい性質を有するポリエステル系シュリンクフィルムを開発するために、該フィルムの物性改善について鋭意研究を重ねた結果、特定の組成をもつ混合ジオール成分とテレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分とを重縮合させて得られるポリエステルと、特定の組成をもつ混合ジカルボン酸成分とエチレングリコールを主体とするジオール成分とを重縮合させて得られるポリエステルと、場合により用いられる、別の特定の組成をもつ混合



3

ジオール成分とテレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分とを重縮合させて得られるポリエステルとを特定の割合で混合したポリエステル組成物を成形して得られるフィルムを、少なくとも一方向に特定の倍率で延伸させて成る特定の熱収縮特性を有するシュリンクフィルムにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、(A)テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分単位と、エチレングリコール80～60モル%及びシクロヘキサジメタノール20～40モル%から成る混合ジオール成分単位とで構成されたポリエステル75～55重量%と、(B)テレフタル酸90～75モル%及びアジピン酸10～25モル%から成る混合ジカルボン酸成分単位と、エチレングリコールを主体とするジオール成分単位とで構成されたポリエステル25～45重量%とから成り、かつ全ジカルボン酸成分単位中のアジピン酸成分単位が4～10モル%であるポリエステル組成物、あるいは前記(A)成分のポリエステル75～55重量%と、前記(B)成分のポリエステル25～45重量%とから成り、かつ全ジカルボン酸成分単位中のアジピン酸成分単位が4～10モル%であるポリエステル混合物100重量部に対して、(C)テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分単位と、エチレングリコール77～70モル%及びジエチレングリコール23～30モル%から成る混合ジオール成分単位とで構成されたポリエステル2～10重量部を配合したポリエステル組成物から成形されたフィルムを、少なくとも一方向に1.5～8倍延伸させて成る、一方向の熱収縮率が70℃において30%以上100℃において60%以上でありそれと直角方向の熱収縮率が100℃において10%以下であることを特徴とするポリエステル系シュリンクフィルムを提供するものである。

【0008】本発明のシュリンクフィルムに用いられる基材樹脂としては、前記(A)成分のポリエステルと、

(B)成分のポリエステルとの混合物でも、十分に本発明の目的を達成しうるが、該フィルムを、角型ボトルのような良好な仕上がり外観を発現するのにより高度な収縮性能を必要とするボトルに装着したりする場合などには、前記(A)成分のポリエステルと(B)成分のポリエステルと(C)成分のポリエステルとの混合物の方が望ましい。

【0009】前記(A)成分ポリエステル及び(C)成分ポリエステルは、テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分と特定の混合ジオール成分との重縮合反応により、また(B)成分ポリエステルは、特定の混合ジカルボン酸成分とエチレングリコールを主体とするジオール成分との重縮合反応により形成されるものである。

【0010】(A)成分ポリエステル及び(C)成分ポリエステルにおけるジカルボン酸成分単位は、テレフタ

4

ル酸単位80モル%以上、特に、85モル%以上を含むものが好ましく、且つテレフタル酸を含む芳香族ジカルボン酸成分単位が96モル%以上、特に98モル%以上を含むものが好ましい。テレフタル酸単位の割合が少なくなると、得られるフィルムの機械的強度が低下する。またテレフタル酸を含む芳香族ジカルボン酸成分単位以外のジカルボン酸成分単位、例えば脂肪族ジカルボン酸やポリカルボン酸が4モル%を超えると、ガラス転移温度の低下やポリエステルの部分的架橋が起こりやすく、本発明の目的を達成しえないばかりか、延伸性の低下を招く傾向がみられる。

【0011】前記ジカルボン酸成分単位中に存在しうるテレフタル酸単位以外のカルボン酸成分単位としては、例えばイソフタル酸、ピフェニルジカルボン酸、5-第三ブチルイソフタル酸、2,2,6,6-テトラメチルピフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,1,3-トリメチル-3-フェニルインデン-4,5-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸の単位、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,10-デカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸の単位、トリメリット酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸などの3官能性以上の多官能性カルボン酸の単位などが挙げられる。

【0012】また(B)成分ポリエステルにおけるジカルボン酸成分単位は、テレフタル酸90～75モル%、好ましくは87～77モル%とアジピン酸10～25モル%好ましくは13～23モル%から成るものであって、アジピン酸が10モル%未満であると(A)成分のポリエステルとのガラス転移温度の差が25℃未満となり装着時に良好な仕上がり外観が得られないし、25モル%を超えるとガラス転移温度が室温と変わらなくなりかつ結晶化も難しくなるため実質的に使用が困難になる。またこのジカルボン酸成分単位中には、前記2成分単位以外に、ポリエステルの物性に悪影響を及ぼさない範囲で所望に応じ、他のジカルボン酸成分の単位が含まれていてもよい。このようなジカルボン酸成分の単位としては、例えば、イソフタル酸、ピフェニルジカルボン酸、5-第三ブチルイソフタル酸、2,2,6,6-テトラメチルピフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,1,3-トリメチル-3-フェニルインデン-4,5-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸の単位、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,10-デカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸の単位、トリメリット酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸などの3官能性以上の多官能性カルボン酸の単位などが挙げられる。

【0013】一方、前記(A)成分ポリエステルにおけるジオール成分単位は、エチレングリコール単位80～60モル%、好ましくは75～65モル%とシクロヘキサジメタノール単位20～40モル%、好ましくは2

5

5～35モル%とから成るものであって、シクロヘキサンジメタノール単位の割合が40モル%を超える場合や20モル%未満の場合は、結晶性が大きくなり、所望の熱収縮性が得られない。

【0014】また、このジオール成分単位中には、前記2成分単位以外に、ポリエステル物の物性に悪影響を及ぼさない範囲で所望に応じ、他のジオールやポリオール類の単位が、全ジオール成分単位の量に基づき5モル%以下、好ましくは3モル%以下の割合で含まれていてもよい。前記他のジオールやポリオール類の単位の含有量が5モル%を超えると該ポリエステルの特異的な非晶性がそこなわれ、本発明の目的が十分に達せられない。このようなジオール類としては、例えばジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、キシリレングリコールなどを、ポリオール類としてはグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなどを挙げることができる。

【0015】前記(B)成分ポリエステルにおけるジオール成分単位は、エチレングリコール単位を主体とするもの、すなわちエチレングリコール単位90モル%以上、好ましくは95モル%以上を含有するものであって、エチレングリコール単位以外にジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、キシリレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなどの単位が10モル%未満、好ましくは5モル%未満の割合で含有していてもよい。

【0016】さらに、前記(C)成分ポリエステルにおけるジオール成分単位は、エチレングリコール単位77～70モル%とジエチレングリコール単位23～30モル%から成るものであって、ジエチレングリコール単位が30モル%を超えると、熔融加工中に熱分解を起こしやすいし、23モル%未満では装着後の仕上がり外観がこのポリエステルを添加しない場合と変わらない。

【0017】また、このジオール成分単位中には、前記2成分単位以外に、ポリエステルの物性に悪影響を及ぼさない範囲で所望に応じ他のジオールやポリオール類の単位が含まれていてもよい。このようなジオール類としては、例えばプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、キシリレングリコールなどを、ポリオール類としてはグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなどを挙げることができる。

【0018】本発明で用いるこれらのポリエステルは、通常のポリエステルの製造方法に従い、前記ジカルボン酸成分と混合ジオール成分とを重縮合反応させることにより、製造することができる。この際、必要ならば、ジ

6

カルボン酸成分として、ジカルボン酸の反応性官能的誘導体、例えば酸ハロゲン化物や酸エステルなどを用いることもできるし、反応溶媒、縮合剤、触媒などの存在下で反応させることもできる。本発明で用いるポリエステル物の重合度は、特に制限されるものではないが、固有粘度が0.50～1.20、好ましくは0.60～0.90の範囲にあるのが望ましい。

【0019】本発明においては、シュリンクフィルムの基材として前記(A)成分ポリエステル75～55重量%、好ましくは72～58重量%と(B)成分ポリエステル25～45重量%、好ましくは28～42重量%とから成る組成物であって、かつその組成物における全ジカルボン酸成分単位中のアジピン酸成分単位が4～10モル%である2成分系ポリエステル組成物、又はこの2成分系ポリエステル混合物100重量部に対して(C)成分ポリエステル2～10重量部、好ましくは3～8重量部を加えた3成分系ポリエステル組成物が用いられる。

【0020】前記2成分系ポリエステル組成物において、(B)成分ポリエステルの量が25重量%未満ではシュリンクフィルム装着後の仕上がり外観が劣るし、45重量%を超えると所望の熱収縮率が得られない。また、該組成物における全ジカルボン酸成分単位中のアジピン酸成分単位が4モル%未満であると低温収縮性に劣り、70℃における熱収縮率が30%以上にならないし、10モル%を超えると自然収縮率が大きくなる。

【0021】一方、前記3成分系ポリエステル組成物において、(C)成分ポリエステルの添加量が2重量部未満では装着後の仕上がり外観がこのポリエステルを添加しない場合と変わらず、実質上前記2成分系ポリエステル組成物の場合と同一になるし、10重量部を超えると均質に延伸することが難しく、かつフィルムの強度が低下する。

【0022】これらのポリエステル組成物の見掛け上のガラス転移温度については特に制限はないが、55～70℃の範囲にあるのが望ましい。

【0023】また、(A)成分のポリエステルのガラス転移温度と、(B)成分のポリエステルのガラス転移温度との差は25℃以上、特に、30℃以上であるのが好ましい。このガラス転移温度の差が25℃未満であると、実質的に(A)成分と(B)成分を合わせた単一の共重合体ポリエステルの性能と同一になり、低温収縮性の発現は可能であっても、装着後に良好な仕上がり外観が得られないことがある。さらに、(C)成分ポリエステルのジエチレングリコール成分単位を、(A)成分ポリエステル又は(B)成分ポリエステルあるいはその両方に含ませることによりポリエステル中のジエチレングリコール成分の含有量比を前記3成分系ポリエステルと同一としても、該3成分系ポリエステルと比較すると装着後の仕上がり外観が劣り、ジエチレングリコール成分

単位を含まない2成分系ポリエステルとほとんど同じである。これらの理由はさだかではないが、非常に微細な構造におけるある種の不均一性が関与しているのではないと思われる。

【0024】本発明のシュリンクフィルムは、所定の割合の前記(A)成分ポリエステルと(B)成分ポリエステルと場合により用いられる(C)成分ポリエステルとを熔融混練してポリエステル組成物を調製したのち、成形してフィルムを作成し、次いでこのフィルムを所定の延伸倍率で延伸処理することにより製造することができる。

【0025】本発明においては、前記ポリエステル組成物を調製する際に、必要に応じて酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウムなどの充てん剤を添加してもよいし、さらに帯電防止剤、酸化防止剤、光安定剤、着色剤などを添加してもよい。

【0026】また、該フィルムの成形は、例えば前記ポリエステル組成物を乾燥後、220~300℃の範囲の温度で熔融押出し、表面温度15~70℃のキャストイングドラム上に、厚さ100~500μm程度のフィルムを形成させることによって行われる。また延伸処理は、このようにして得たフィルムを、ガラス転移温度以上、好ましくはガラス転移温度よりも5~30℃高い温度において、少なくとも一方向に1.5~8倍、好ましくは2~6倍延伸することにより行われる。この延伸処理の後で必要ならば、延伸温度よりも20℃低い温度から20℃高い温度の範囲で、さらに熱処理してもよい。このようにして、一方向において、70℃の熱収縮率が30%以上、100℃の熱収縮率が60%以上で、かつそれと直角方向の熱収縮率が100において10%以下のシュリンクフィルムが得られるが、横方向の熱収縮率が70℃で30%以上、100℃で60%以上にするには、未延伸フィルムをロール式縦延伸機で縦方向に1.05~2.0倍延伸し、次いでテンターで横方向に3~6倍延伸したのち、熱処理して巻き取るか、あるいは縦延伸を行わないでテンターで横方向に延伸したのち、熱処理して巻き取るのが有利である。

【0027】この場合、ロール式縦延伸機での延伸温度は、縦方向の加熱収縮率を10%以内にするため、横延伸温度より高いことが好ましい。

【0028】本発明のポリエステル系シュリンクフィルムは、一方向の熱収縮率が70℃において30%以上、100℃において60%以上、及びそれと直角方向の熱収縮率が100℃において10%以下であることが必要である。主収縮方向において、70℃の熱収縮率が30%未満では、PETボトルなどのプラスチックボトルにおいて、特に内容物を充てんする前にフィルムを装着するブリラベルにおいて、ボトルが熱で変形することなくかつ良好な仕上がり外観を保持しながら、フィルムをボトル形状に沿わして装着することができないし、10

0℃の熱収縮率が60%未満では、70℃からの熱収縮率の増加が少なすぎるため、装着後の仕上がり外観が劣る。また、主収縮方向に対し直角の方向における100℃の熱収縮率が10%を超えると、装着後図柄のずれや波打ちが生じる。

【0029】さらに、本発明のポリエステル系シュリンクフィルムは、その主収縮方向の熱収縮カーブにおいて熱収縮率が1~20%の範囲にある温度領域(以下低収縮温度領域とする)が8℃以上、好ましくは10℃以上、さらに好ましくは12℃以上であるのが望ましい。装着時の収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどがなく良好な仕上がり外観を発現するためには、その熱収縮率の温度依存性、特に収縮開始から熱収縮率が20%に至るまでの間の温度依存性が小さい、言い換えれば、前記低収縮温度領域が広いことが必要である。低収縮温度領域が8℃未満では収縮に不均一が生じやすく図柄の歪みやしわが発生するおそれがあり、好ましくない。また、角型ボトルに装着する場合には、特に装着時の加熱初期の収縮挙動が緩慢であることが要求されるので、12℃以上であることが望ましい。

【0030】また、フィルムの主収縮方向における熱収縮応力は、80℃において0.9kg/mm<sup>2</sup>以下、特に、0.8kg/mm<sup>2</sup>以下が好ましい。熱収縮応力が80℃において、0.9kg/mm<sup>2</sup>を超えるとPETボトルなどのプラスチックボトルにおいて、内容物を充てんする前にフィルムを装着するブリラベルにおいて、ボトルがフィルムの収縮力で変形したり、はなはだしくは潰れてしまったりして好ましくない。

【0031】本発明のフィルム厚さは特に限定されるものではないが、通常15~150μm、好ましくは20~70μmの範囲で選ばれる。また、フィルムのこの強さは、フィルム厚さによって若干前後するが、おおむね主収縮方向に対し直角の方向のヤング率が通常は130kg/mm<sup>2</sup>以上、自動装着機で使用される場合150kg/mm<sup>2</sup>以上であることが望ましい。

【0032】本発明のポリエステル系シュリンクフィルムはコロナ放電処理、プラズマ照射処理などの表面処理や、プライマー処理、静電防止コーティングなどの各種コーティングを行い、印刷インクの密着性、金属蒸着性、滑り性、アンチブロッキング性、易シール性、静電防止性などを改良することもできる。

【0033】

【発明の効果】本発明のポリエステル系シュリンクフィルムは、低温収縮性に優れ、かつ装着時の収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどがなく仕上がり外観が良好であるため、PETボトルなどのプラスチックボトルにおいて、特に内容物を充てんする前にフィルムを装着するブリラベルにおいて、ボトルが熱やフィルムの収縮力で変形することなく装着できるという特性をもつことから、プラスチックボトル特にPETボトルのラベル用シ

ユリンクフィルムとして最適であり、その他のプラスチックボトルやガラスびんのラベルやキャップシール用及び該特性の効果を発揮しうる広範な包装材料分野において使用しうるものである。

#### 【0034】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0035】なお、各例における熱収縮率、低収縮温度\*

$$\text{熱収縮率 (\%)} = \frac{(\text{浸漬前の寸法}) - (\text{浸漬後の寸法})}{\text{浸漬前の寸法}} \times 100$$

に従って求めた。

#### 【0037】(ロ) 低収縮温度領域

主収縮方向の収縮開始温度より熱収縮率が20%を超える温度まで2℃間隔で熱収縮率を測定し、それにより描ける収縮カーブが熱収縮率1%及び20%に達する温度をそれぞれT[1]、T[20]とし、低収縮温度領域(℃) = T[20] - T[1]に従って求めた。

#### 【0038】(ハ) ヤング率

シュリンクフィルムを、主収縮方向に対し直角の方向に長さ120mm、幅10mmに裁断してサンプルとし、このサンプルを23℃において、チャック間距離50mm、引張速度5mmに設定されたロードセル式引張試験機で引張って、この際のS-Sカーブの初期直線部分の傾きより、ASTM-D1894に従って計算により求める。

#### 【0039】(ニ) 装着性

1. 5リットル容量の丸型ポリエチレンテレフタレート製ボトル、及び1リットル容量の角型ポリエチレンテレフタレート製ボトルに、それぞれ内容物がまだはいっていない空の状態で、葎盤目を付けた各シュリンクフィルムを主収縮方向を円周方向にして円筒状に形成したものを嵌合し、130℃のシュリンクトンネルに5秒間通して収縮装着させて、葎盤目の変形程度、しわの有無、ボトルの変形などを観察し、次のように評価した。

【0040】○：仕上がり外観に欠点なし、△：仕上がり外観に一部欠点あり、×：仕上がり外観が全体的に不良、又は、ボトルが変形。

装着不能：所定の条件下では収縮不足で装着できない。

#### 【0041】(ホ) ガラス転移温度

パーキンエルマー社製DSC測定装置を用い、窒素気流下、20℃/分の速度で300℃まで昇温後、200℃/分の速度で20℃まで急冷し、5分後に再び20℃/分の速度で300℃まで昇温し、その際のガラス転移温度(中点)を求めた。

【0042】製造例1 ポリエステル重合体Aの製造  
ステンレス鋼製オートクレーブに、所定量のテレフタル酸、エチレングリコール、シクロヘキサジメタノールから成る混合物を装入し、常法に従って、重合反応

\*領域、ヤング率、装着性、ガラス転移温度を以下の方法に従って求めた。

#### 【0036】(イ) 熱収縮率

シュリンクフィルムを100mm角に裁断してサンプルとし、このサンプルを所定の温度に調整した温水浴中に30秒間浸せきしたのち、縦又は横の寸法を測定し、それぞれの熱収縮率を

#### 【数1】

を行わせ、固有粘度が0.80に達するまで継続することにより、ガラス転移温度が80℃のポリエステル重合体Aを製造した。このものは、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位100モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位70モル%及びシクロヘキサジメタノール単位30モル%から構成されている。

#### 20 【0043】製造例2 ポリエステル重合体B-1の製造

製造例1と同様にして、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位80モル%及びアジピン酸単位20モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位100モル%から構成された固有粘度0.70、ガラス転移温度38℃のポリエステル重合体B-1を製造した。

#### 【0044】製造例3 ポリエステル重合体B-2の製造

製造例1と同様にして、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位85モル%及びアジピン酸単位15モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位100モル%から構成された固有粘度0.70、ガラス転移温度47℃のポリエステル重合体B-2を製造した。

#### 【0045】製造例4 ポリエステル重合体Cの製造

製造例1と同様にして、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位100モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位75モル%及びジエチレングリコール単位25モル%から構成された固有粘度0.70、ガラス転移温度55℃のポリエステル重合体Cを製造した。

#### 【0046】製造例5 ポリエステル重合体Dの製造

製造例1と同様にして、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位94モル%及びアジピン酸単位6モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位70モル%及びシクロヘキサジメタノール単位30モル%から構成された固有粘度0.80、ガラス転移温度68℃のポリエステル重合体Dを製造した。

#### 【0047】製造例6 ポリエステル重合体Eの製造

製造例1と同様にして、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位94モル%及びアジピン酸単位6モル

%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位79モル%、シクロヘキサジメタノール単位21モル%から構成される固有粘度0.80、ガラス転移温度64℃のポリエステル重合体Eを製造した。

【0048】製造例7 ポリエステル重合体Fの製造  
製造例1と同様にして、ジカルボン酸成分単位としてテレフタル酸単位94モル%及びアジピン酸単位6モル%、ジオール成分単位としてエチレングリコール単位76モル%、シクロヘキサジメタノール単位21モル%、ジエチレングリコール単位3モル%から構成される固有粘度0.80、ガラス転移温度63℃のポリエステル重合体Fを製造した。

#### 【0049】実施例1

ポリエステル重合体A及びB-1を表1に示す割合で混合、乾燥後、265℃の温度においてTダイを用い、表面温度35℃のキャストイングドラム上に溶融押し出し、厚さ190μmのフィルムを形成させた。次いで、このフィルムを80℃の温度でロール式縦延伸機で縦方向に1.2倍延伸したのち、75℃の温度でテンターにより横に4.5倍延伸した。この延伸処理したフィルムを、70℃で10%熱緩和処理を行い、厚さ40μmのシュリンクフィルムを得た。このシュリンクフィルムの物性を表2に示す。

#### 【0050】実施例2、3、比較例1、2

表1に示す種類と量の各ポリエステル重合体を混合後、実施例1と同様にしてフィルム化し、それぞれそのポリエステル混合物の見掛けのガラス転移温度より15℃、10℃、5℃高い温度で1.2倍縦延伸、4.5倍横延\*

\*伸、10%熱緩和処理を行い、厚さ40μmのシュリンクフィルムを得た。これらのシュリンクフィルムの物性を表2に示す。

#### 【0051】実施例4、5、比較例3

表1に示す種類と量の各ポリエステル重合体を混合後、実施例1と同様にしてフィルム化し、それぞれそのポリエステル混合物の見掛けのガラス転移温度より15℃、10℃、5℃高い温度で1.2倍縦延伸、4.5倍横延伸、10%熱緩和処理を行い、厚さ40μmのシュリンクフィルムを得た。これらのシュリンクフィルムの物性を表2に示す。

#### 【0052】比較例4

ポリエステル重合体B-2とDを表1に示す割合で混合後、実施例1と同様にしてフィルム化し、77℃、72℃、67℃の温度で1.2倍縦延伸、4.5倍横延伸、10%熱緩和処理を行い、厚さ40μmのシュリンクフィルムを得た。このシュリンクフィルムの物性を表2に示す。

#### 【0053】比較例5、6

ポリエステル重合体E（比較例5）、ポリエステル重合体F（比較例6）をそれぞれ実施例1と同様にしてフィルム化し、それぞれガラス転移温度より15℃、10℃、5℃高い温度で1.2倍縦延伸、4.5倍横延伸、10%熱緩和処理を行い、厚さ40μmのシュリンクフィルムを得た。これらのシュリンクフィルムの物性を表2に示す。

#### 【0054】

#### 【表1】

	ポリエステル重合体の配合割合（重量部）						
	A	B-1	B-2	C	D	E	F
実施例1	70	30	-	-	-	-	-
実施例2	60	40	-	-	-	-	-
実施例3	60	-	40	-	-	-	-
実施例4	70	30	-	5	-	-	-
実施例5	60	-	40	5	-	-	-
比較例1	85	15	-	-	-	-	-
比較例2	50	-	50	-	-	-	-
比較例3	85	15	-	5	-	-	-
比較例4	-	-	30	-	70	-	-
比較例5	-	-	-	-	-	100	-
比較例6	-	-	-	-	-	-	100

【0055】

【表2】

単 位		アジビ ン酸の モル数  モル%	ガラス 転 移 温 度  ℃	熱 収 縮 率			低収縮 温 度 領 域  ℃	ヤング 率  kg/mm <sup>2</sup>	装 着 性 丸 形 P E T ボ ト ル	装 着 性 角 形 P E T ボ ト ル
				70℃						
				1 0 0℃						
				横	横	縦				
実 施 例	1	6	65	43	74	5	11	190	○	△
	2	8	61	45	73	6	10	200	○	△
	3	6	66	38	66	6	10	200	○	△
	4	6	64	41	73	6	14	180	○	○
	5	6	65	37	65	6	13	190	○	○
比 較 例	1	3	73	21	77	4	7	160	装着不能	装着不能
	2	7.5	62	43	53	7	8	200	△	×
	3	3	72	20	75	4	9	150	装着不能	装着不能
	4	8.7	61	48	75	6	7	190	×	×
	5	6	64	51	76	5	5	170	×	×
	6	6	63	49	74	4	6	160	×	×

【0056】この表2より明らかなように、本発明のポリエステル系シュリンクフィルムは、低温収縮性に優れ、かつ装着後の仕上がり外観も良好で、特に実施例4、5の3成分系ポリエステルにおいては、難しい角型PETボトルにおいても良好である。それに対し比較例は、70℃の熱収縮率が30%未満のものは低温収縮性

不足のため装着できず、70℃の熱収縮率が30%以上であっても、100℃の熱収縮率が60%未満であったり、熱収縮率の収縮開始温度付近の温度依存性、すなわち低収縮温度領域が8℃未満のものは、装着時に収縮の不均一による図柄の歪みやしわなどが発生して仕上がり外観に劣る。

#### フロントページの続き

(72)発明者 小山 清雄  
アメリカ合衆国 ノース カロライナ  
27408 グリーンスボロ ナッチェズ ト  
レイス 1715

(72)発明者 佐谷 昭一  
東京都中央区京橋一丁目18番1号 シーア  
イ化成株式会社内  
(72)発明者 矢部 健次  
東京都中央区京橋一丁目18番1号 シーア  
イ化成株式会社内